<36629994060012 S
<36629994060012
Bayer. Staatsbibliothek

Handbuch
der
analytiſchen Chemie
für
Chemiker, Staatsärzte, Apotheker, Oekonomen und Bergwerks Kundige.

Zweiter und letzter Band.

Enthaltend
die Fortſetzung des erſten Haupttheils
der analytiſchen Chemie der anorganiſchen Körper
und
den zweiten Haupttheil,
die analytiſche Chemie der organiſchen Körper.

Von
Dr. C. H. Pfaff,
ord. öffentl. Profeſſor der Medicin und Chemie an der Univerſität zu Kiel, Ritter vom Danebrog, mehrerer gelehrter Geſellſchaften Mitgliede.

Mit 5 Kupfertafeln.

Zweite durchaus vermehrte und verbeſſerte Ausgabe.

Altona, 1825.
Bei J. F. Hammerich.

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MÜNCHEN

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Den Herrn,

Herrn

Leopold Gmelin

Hofrath und Profeſſor der Medicin und Chemie an der Univerſität zu Heidelberg,

und

C. G. Gmelin

Profeſſor der Medicin und Chemie an der Univerſität zu Tübingen

widmet

dieſen zweiten Band

zum Beweiſe ſeiner Hochachtung und Freundſchaft

der Verfaſſer.

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MÜNCHEN

Vorwort

zur erſten Ausgabe.

Das Intereſſe, das der im engern Sinne analytiſche Theil der Chemie jetzt einflößt, hat die Beendigung dieſes Handbuchs beſchleunigt. Der Plan und die Tendenz deſſelben iſt in der Vorrede zum erſten Bande ausführlich dargelegt. Dieſem Plane bin ich auch in dieſem zweiten Bande getreu geblieben.

Ich bin weſentlich darin von den meiſten Anleitungen zur Analyſe, namentlich von Thenard abgewichen, daß ich überall die wirklich in der Natur vorkommenden Verbindungen mehr vor Augen hatte, als allerhand künſtliche, fingirte. Dadurch wurde

ich in den Stand geſetzt, die mannichfaltigen für die Analyſe ſo ſchätzbaren Erfahrungen, welche die geübteſten Analytiker bei Zerlegung dieſer Körper machten, gleichſam wie in ein Depot der analytiſchen Chemie niederlegen zu können, aus welchem ſie von jedem bei vorkommender Gelegenheit mit Nutzen wieder hervorgebracht werden mögen. So findet ſich hier gleichſam die Quinteſſenz der Erfahrungen des lange mit eben ſo viel Eifer als Talent dieſem Geſchäfte gewidmet geweſenen, hochverdienten Klaproth, der ohne durch eine Proportionenlehre geleitet zu ſeyn, durch ſeine große Uebung in dieſem Geſchäfte ſo oft die wahren Verhältniſſe ſo richtig darlegte. Es iſt in der That mehr Spielerei, wie dieß oft in Thenards Werk der Fall iſt, wenn man ſich allerhand künſtliche Verbindungen zuſammenſetzt, und nun in denſelben die einzelnen Beſtandtheile die Rolle ſpielen läßt, die ſie einzeln für ſich befolgen würden, als wenn ſie durchaus gar nicht unter dem Einfluſſe der übrigen Beſtandtheile mit ſtänden. So wird das Geſchäft viel leichter gemacht, als es ſich in der Wirklichkeit zeigt.

In dem Kapitel der Salze ſchien mir der Abſchnitt von den Mineralwaſſern eine beſondere Ausführlichkeit zu verdienen, und ich hoffe in demſelben alles benutzt zu haben, was ſo freigebig die neueſten Bemühungen geboten haben.

Die Metalle ſind mit gleichförmiger Sorgfalt abgehandelt, und ich hoffe durch das Detail mir den Dank wenigſtens der Anfänger in dieſem Fache erworben zu haben. Das Kapitel von den Gasarten iſt allerdings kürzer als in Thenards analytiſcher Chemie abgehandelt. Es war mir indeſſen hiebei mehr um das Verfahren im allgemeinen zu thun. Die kleinen Modifikationen ergeben ſich leicht, wenn man die allgemeinen Regeln richtig gefaßt hat, aus den beſondern Eigenſchaften. Die mannichfaltigen Combinationen von Gasarten, die Thenard durchgegangen hat, ſind auch größtentheils ſolche Seltenheiten, daß ſie den meiſten meiner Leſer auf ihrer chemiſchen Laufbahn wohl kaum einmal begegnen werden. Der 2te Haupttheil iſt unſtreitig verhältnißmäßig viel kürzer abgehandelt als der erſte — theils war aber das Werk ſchon

über den urſprünglichen Plan hinaus angeſchwollen; theils konnte ich mich in dieſer Hinſicht auf ein von mir ſelbſt verfaßtes Werk beziehen, in welchem die meiſten Thatſachen, die ſich auf dieſen Theil der analytiſchen Chemie beziehen, geſammelt ſind. Doch wird man auch in dieſem Theile eine hinlängliche Anleitung für den Anfänger finden, beſonders was die Hauptverfahrungsarten betrifft. Auch kömmt es in dieſem Theile der Analyſe vorzüglich nur auf Ausdauer an, ohne welche man überhaupt nirgends ſo wenig leiſten wird, als in analytiſchen Unterſuchungen. —

Es iſt für den Einzelnen begreiflich unmöglich, alle Verhältniſſe durch eigene Verſuche auszumitteln und zu bewahrheiten, doch habe ich vieles, was andere beobachtet, nochmals auf die Probe der eigenen Unterſuchung gebracht. Wo dieß nicht möglich war, habe ich mich an die vorzüglichſten Autoritäten gehalten, und beſonders an die Uebereinſtimmung Mehrerer. Dankbar erkenne ich in dieſer Hinſicht die großen Dienſte an, welche mir das treffliche Handbuch der theoretiſchen

Chemie von Leopold Gmelin 2te Ausg. 1821 geleiſtet, ein Werk, das mit einem Fleiße und einer umfaſſenden Kenntniß der Arbeiten fremder Chemiker ausgearbeitet iſt, die man in ſolchem Grade nur bei deutſchen Gelehrten findet, und das überall den kritiſchen Geiſt des Verfaſſers bewährt. Ich habe mich auch keinen Augenblick geſcheut, manches wörtlich aufzunehmen, denn für genau beſtimmte Thatſachen und Data der Erfahrung, wo kein Räſonnement ins Spiel kömmt, giebt es nur eine richtige Sprache. Auch Berzelius Schrift von der Anwendung des Löthrohrs hat mir reiche Beiträge geliefert, die für ein Werk benutzt werden durften und benutzt werden mußten, das zur Abſicht hat, alles in der einfachſten Ordnung zuſammenzuſtellen, was die quantitative und qualitative Analyſe der Körper erleichtern kann. —

Ich war anfangs Willens, Nachträge zum erſten Bande zu liefern, indem die kurze Zeit ſeit ſeiner Erſcheinung mir bereits manchen Stoff nicht bloß zur Erweiterung, ſondern auch zu weſentlichen Berichtigungen geliefert hat. Die eben ſo

aufmunternde als lehrreiche Recenſion in den Götting. gel. Anz. hat mir namentlich einige geliefert, für die ich dem Rezenſenten beſonders verpflichtet bin. Eine gänzliche Umarbeitung müßte z. B. der Artikel, welcher vom blauſauren Eiſenkali handelt, nach der trefflichen Arbeit von Berz. (Schw. XXX. S. 1.) erfahren. Auch iſt der §. 75. S. 311, der von den mineralogiſchen Formen handelt, nicht mit der erforderlichen Deutlichkeit abgefaßt, und müßte in einigen Stücken berichtigt werden. Vielleicht giebt aber eine neue Auflage dieſes Werks, wenn es wirklich einem vorhandenen Bedürfniſſe abgeholfen hat, wie mich die gütigen Aeußerungen eines Stromeyer, Wurzer, Brandes, Trommsdorf, die verdienſtvollen Herausgeber des neuen Journals für Chemie und Phyſik in Halle, und beſonders auch mehrere junge Chemiker faſt hoffen laſſen, mir eine beſſere Gelegenheit, dieſe Berichtigungen und Zuſätze in einem weiteren Umfange demſelben einzuverleiben, als es mir in dem jetzigen Augenblicke möglich iſt.

Kiel, den 20 April 1822.

C. H. Pfaff.

Vorwort

zur zweiten Ausgabe.

Was ich mit gutem Gewiſſen der zweiten Ausgabe des erſten Bandes als Vorwort vorausſchicken konnte, darf ich hier ohne den Vorwurf des Selbſtlobs mir zuzuziehen wiederholen. Ich habe überall mit beſſernder Hand nachgeholfen und möglichſt alles was berichtigend und erweiternd in dieſem Gebiete der Chemie ſeither erſchienen iſt, benutzt. Schon die ver-

mehrte Seitenzahl beurkundet hinlänglich die Vermehrung. Aber auch die weſentlichen Verbeſſerungen werden keinem aufmerkſamen Leſer entgehen. Am meiſten hat in dieſer Rückſicht das 5te Kapitel „von der Zerlegung gasförmiger Subſtanzen“ gewonnen, für welches die muſterhaften Arbeiten Guſtav Biſchoffs eine beſonders reiche Ausbeute geliefert haben. Unter den Metallen wird man beſonders die Artikel vom Mangan, Uran und Platin weſentlich verbeſſert finden. Mit beſonderer Sorgfalt habe ich im zweiten Kapitel des dritten Abſchnittes „von den beſondern Regeln für die Analyſe der organiſchen Körper,“ welches von den beſondern Regeln zur Ausmittlung der entfernten und letzten Grundſtoffe handelt, alles zuſammengeſtellt, was der Fleiß der Chemiker über die ſo wichtige Zerlegungs-Methode durch das Kupferoxyd ans Licht gebracht hat. Ueberall habe ich auf die literariſchen Nachweiſungen allen Fleiß verwendet — denn dadurch glaube ich erhält ein ſolches Werk erſt ſeine wahre Brauchbarkeit, da

bloße Namenanführungen, wie ſie namentlich in Berzelius Handbuche ſich finden, zu Nichts dienen. Daß ich auch in dieſer Ausgabe nicht pedantiſch eine Nomenclatur befolgte, die in ihrer conſequenten Durchführung große Weitläufigkeit veranlaßt, und daher lieber ſtatt Kalium Deutoxyd-Hydrat Waſſerlöſung die bündige Bezeichnung „Aetzkalilauge" gebrauchte, und abwechſelnd dieſelben Verbindungen bald Chlorine-Verbindungen, bald ſalzſaure benannte, hat gute Autoritäten zur Fürſprache, und kann den nicht ganz Unkundigen wohl nie irre führen. Wenn ich das Vorwort zur zweiten Ausgabe des erſten Bandes mit einer abgenöthigten Schutzrede gegen einen, wie mir ſchien, ſehr ungerechten Angriff beſchloß, ſo will ich mir dießmal meine Freude nicht verkümmern laſſen, meine gerechte Freude über die im allgemeinen ſo nachſichtsvolle und aufmunternde Aufnahme dieſes Werkes von ſo vielen trefflichen Männern, die ich in der Vorrede zum erſten Bande nannte, und zu denen ich noch die Namen eines

G. Biſchoff in Bonn, Brunner in Bern, Dr. Gö- bel in Jena, Dr. Geiger in Heidelberg und mehrerer anderer hinzugeſellen darf.

Kiel, in der Mitte Aprils 1825.

Dr. C. H. Pfaff.

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MÜNCHEN

Inhalts-Verzeichniß des zweiten Bandes.

Zweiter Abſchnitt.

Von den beſondern Regeln des Verfahrens bei Zerlegung der Körper der anorganiſchen Natur, ſofern ſie durch die beſondere Natur der Körper beſtimmt werden. S. 1.

Zweites Kapitel.

Von der Analyſe der ſalzigen Körper der anorganiſchen Natur. S. 1 — 157.

§. 190. Allgemeine Karaktere der Salze. — §. 191. Fortſezzung. — §. 192. 193. Nähere Beſtimmung dieſer Karaktere. — §. 194. Eintheilung der Salze. — §. 195. Karaktere der Säuren im allgemeinen. — §. 196. Karaktere der Alkalien im allgemeinen. — §. 197. Karaktere der eigentlichen Salze im allgemeinen. — §. 198. Nähere Eintheilung der Salze. Einfache, Doppel-, mehrfache Salze. Neutrale, baſiſche und ſaure Salze. — §. 199. Analyſe der Salze im allgemeinen. — §. 200. Waſſergehalt der Salze. — §. 201. Waſſer zum Hydrat gebunden. — §. 202. Einfache Salze. Unterſuchung derſelben auf ihre Säure im allgemeinen. — §. 203. Schwefelſ. Salze. Erkenntniß und quantitative Beſtimmung. — §. 204. Salpeterſaure Salze. — §. 205. Salzſaure Salze. — §. 206. Boraxſ. Salze. — §. 207. Phosphorſ. Salze. — §. 208. Kohlenſ. Salze. — §. 209. Hydrothionſ. Salze. — §. 210. Jodſaure Salze. — §. 211. Beſtim-

mung der Baſen im allgemeinen. — §. 212. Kaliſalze. — §. 213. Natronſalze. — §. 214 Lithonſalze. — §. 215. Ammoniakſalze. — §. 216. Kalkſalze. — §. 217. Talkſalze. — §. 218. Thonſalze. — §. 219. Baryt=, Strontian=, Beryll= und Thorin=Salze. — §. 220. Saure und baſiſche Salze. — §. 221. 222. Doppelſalze. Begriff derſelben. Verſchiedene Arten. — §. 223. Mehrfache Salze. — §. 224. Zufällige Verunreinigungen der Salze. — §. 225. Salze zufällig in andern Foſſilien. Beiſpiele als Belege. — §. 226. Einfache Salze. Strahliges Natron und natürlicher Salmiak. — §. 227. Doppelſalze. Natürlicher Alaun von Miſeno. Alaun von Tſchermig in Böhmen. Neue Unterſuchung deſſelben. — §. 228. Mehrfache Salze. Polyhalit. — §. 229. Salzgemenge. Saſſolin.

Anhang.

I. Mineralwaſſer S. 59—148.

§. 230. Mineralwaſſer im allgemeinen. — §. 231. Hiſtoriſche Momente, die Unterſuchung derſelben betreffend. — §. 232. Beſtimmung der phyſiſchen Eigenſchaften. — §. 233. Miſchung und Beſtandtheile der MW. im allgemeinen. — §. 234. Fixe Beſtandtheile. — §. 235. Am häufigſten vorkommende Beſtandtheile. — §. 236. Vorläufige Unterſuchung durch Reagentien. — §. 237. Quantitative Zerlegung. Beſtimmung der gasförmigen Beſtandtheile. Kohlenſaures Gas. Verſchiedene Methoden. — §. 238 b. Geſchwefeltes Waſſerſtoffgas. — §. 237. Schwefelwaſſerſtoffgas mit kohlenſ. Gaſe und Stickgas verbunden. Sogenanntes Schwefelſtickgas. — §. 239. Beſtimmung der nicht gasförmig darſtellbaren Beſtandtheile. Aeltere Methode. — §. 240. Murrays Methode, oder allgemeine Formel für die Zerlegung der Mineralwaſſer. — §. 241. Nähere Ausführung der Methode. — §. 242. a. Beleg zur Erläuterung. — §. 243. Abtrennung der Talkerde durch phosphorſaure Salze. Eigene Verſuche. Saures phosphorſ. Ammoniak als Reagens. — §. 244. Beſtimmung des Eiſengehalts. — §. 245. Beſonderheiten bei Zerlegung der Schwefelwaſſer. — §. 246. Unverträgliche Salze in Mineralwaſſern. — §. 247. Berechnung der Miſchung der Mineralwaſſer.

Stöchyometriſche Formeln für dieſelben. — §. 248. Meerwaſſer. Salzſoolen. Verſchiedene Arten Kochſalz.

II. Kochſalz und Steinſalz. S. 149.

§. 249. Analyſe deſſelben.

§. 250. Aequivalente zur Erleichterung der Berechnung der Miſchung der Mineralwaſſer.

§. 251. Salze, die bis jetzt nicht im Mineralreiche gefunden worden ſind, aber darin vorkommen können.

§. 252. Unterſuchung des Schießpulvers.

Drittes Kapitel.

Von der Analyſe der brennbaren nicht metalliſchen Körper des anorganiſchen Reichs (Inflammabilien). S. 157.

§. 253. Chemiſche Karakteriſtik der Inflammabilien im allgemeinen.

§. 254. Phyſiſche Eigenſchaften der Inflammabilien.

§. 255. Miſchung derſelben und Zerlegung im allgemeinen.

§. 256. Eintheilung der Inflammabilien.

Erſte Ordnung. Schwefel.

§. 257. Reiner Schwefel. — §. 258. Schwefelhydrat.

Zweite Ordnung. Schwerverbrennliche, aus reinem oder faſt reinem Kohlenſtoff, ohne Beimiſchung von Waſſerſtoff, beſtehende Inflammabilien.

§. 259. Reiner Kohlenſtoff. Diamant.

§. 260. Beſtimmung des Kohlenſtoffs durch Verbrennen im Sauerſtoffgas.

§. 261. Verbrennen des Kohlenſtoffs durch den an andere Körper gebundenen Sauerſtoff.

§. 262. Graphit und Anthracit.

* *

Dritte Ordnung. Leicht und mit Flamme brennende Inflammabilien.

§. 263. Allgemeine Betrachtungen über die chemiſche Conſtitution dieſer Körper.

A. Steinkohlen.

§. 264. Miſchung derſelben. Flüchtige brennbare Beſtandtheile. Fixer Kohlenſtoff. Aſche.
§. 265. Erdharz in den Steinkohlen. Prüfung der Steinkohlen nach ihrer Brauchbarkeit für die Thermolampen.
§. 266. Braunkohle. Bituminöſer Holztorf. Torfſubſtanz.

B. Bituminöſe Subſtanzen.

§. 267. Erdöl oder Steinöl. Naphtha. Aſphalt. Elaterin.

C. Harzige Subſtanzen.

§. 268. Bernſtein. Retinaſphalt. Bernſteinſäure.
§. 269. Anhang. Honigſtein. Honigſteinſäure.

Viertes Kapitel.

Von der Analyſe der metalliſchen Körper.

A. Metalle im allgemeinen.

§. 270. Karakteriſtik derſelben im allgemeinen.
§. 271. Ausmittlung derſelben durch vorläufige Unterſuchung.
§. 272. Hauptgattungen von metalliſchen Körpern.
§. 273. Gediegene Metalle und ihre Verbindungen unter einander. Metalllegirungen. Analytiſches Verfahren im allgemeinen.
§. 274. Fortſetzung. Allgemeine Regeln für die Auflöſung der Metalle in Säuren, und die weitere Zerlegung dieſer Auflöſungen.
§. 275. Fortſetzung. Ausſcheidung der Metalle in ihrem metalliſchen Zuſtande. Ordnung, in welcher die Metalle durch einander gefällt werden.
§. 275b. Fortſetzung. Abtrennung der Metalle im Zuſtande von Oxyden, Salzen oder als Schwefelmetalle.
§. 276. Beſtimmte Proportionen der Metalle in ihren Legirungen.
§. 277. Verbindungen der Metalle mit einfachen brennbaren Körpern. Schwefelmetalle, Kieſe und Blenden.

Metalliſche Sauerſtoff-Schwefel-Verbindungen. Oxysulphureta metallica.
§. 278. Chemiſche Karaktere der Schwefelmetalle im allgemeinen.
§. 279. Verſchiedene Methoden der Analyſe der Schwefelmetalle, und der Schwefel-Sauerſtoff-Metalle.
§. 280. Berechnung der Schwefelmetalle und der Sauerſtoff-Schwefelmetalle. Formeln für dieſelben.
§. 281. Selen-Metalle.
§. 282. Arſenik-Metalle.
§. 283. Kohlen-Metalle. — §. 284. Metall-Oxyde. Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts durch verſchiedene Methoden. — §. 285. Hyper-Oxyde.
§. 286. Metalliſche Oxyde von großer Cohäſion.
§. 287. Verbindungen der Metall-Oxyde unter einander und mit Erden. — §. 288. Metall-Oxyd-Hydrate.
§. 289. Metallſalze. Säuren, die in denſelben vorkommen. Analytiſches Verfahren im allgemeinen.
§. 290. Aufzählung und Klaſſifikation der Metalle.

B. Metalle, einzelne.

I. Gold.

§. 291. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.
§. 292. Quantitative Beſtimmung.
§. 293. Scheidung des Golds vom Silber. Scheidung durch die Quart.
§. 294. Sonſtige Verbindungen des Goldes.

II. Silber.

§. 295. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 296. Quantitative Beſtimmung.
§. 297. Zerlegung der einfachen natürlichen Verbindungen des Silbers mit andern Subſtanzen. Spießglanzſilber. Schwefelſilber oder Glaserz, Hornerz oder ſalzſ. Silber.
§. 298. Zuſammengeſetztere natürliche Verbindungen des Silbers mit Spießglanz, Schwefel und Sauerſtoff — Rothgültigerz. Mit Kupfer, Eiſen, Spießglanz und Schwe-

fel — Graugültigerz. Mit Blei, Spießglanz, Kupfer, Eiſen und Schwefel — Weißgültigerz.
§. 299. Berechnung dieſer Zuſammenſetzungen und Formeln für dieſelben.
§. 300. Künſtliche Legirungen des Silbers. Reinigung des Silbers durch das Abtreiben oder die Kuppellation.

III. Queckſilber.

§. 301. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 302. Quantitative Beſtimmung.
§. 303. Natürliche Verbindungen des Q. mit Silber, Schwefel, Kohle und Salzſäure, und Trennung von denſelben.
§. 304. Zuſammengeſetztere Verbindungen des Queckſilbers. Amalgame.

IV. Kupfer.

§. 305. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 306. Quantitative Beſtimmung.
§. 307. Trennung des Kupfers von Schwefel und Eiſen.
§. 308. Mehrfache Verbindung des Kupfers mit Schwefel und andern Metallen, namentlich Silber, Blei, Eiſen, Spießglanz. Trennung vom Arſenik.
§. 309. Kupferoxyde. — §. 310. Verbindungen des Kupfers mit Säuren. Kupferſalze: 1) ſchwefelſ. Kupfer, 2) ſalzſ. Kupfer.
§. 311. Phosphorſ. Kupfer.
§. 312. Kohlenſ. Kupferoxyd mit und ohne Waſſer.
§. 313. Arſenikſ. Kupfer.
§. 314. Berechnung des Waſſergehalts in den Kupferſalzen.
§. 315. Mengungen des Kupferoxyds und der Kupferſalze mit andern Oxyden. Kupferſmaragd.
§. 316. Künſtliche Legirungen des Kupfers und ihre Zerlegung. Meſſing. Bronze.

V. Blei.

§. 317. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.
§. 318. Quantitative Beſtimmung.

§. 319. Natürliche Verbindungen des Bleis mit Schwefel und andern Metallen, und ihre Zerlegung. Bleiglanz. Spießglanz=Bleierze. Fahlerze.
§. 320. Natürliche Bleioxyde.
§. 321. Natürliche Bleiſalze und Beſtimmung ihrer Säure: 1) ſchwefelſ. Blei, 2) ſalzſ. Blei oder Hornblei, 3) phosphorſ. Blei, 4) phosphorſ. und arſenikſ. Blei, 5) kohlenſ. Blei.
§. 322. Verbindungen des Bleioxyds mit Erden. Bleigummi.
§. 323. Künſtliche Legirungen des Bleis. Trennung des Bleis vom Zinn.

VI. Eiſen.

§. 324. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 325. Quantitative Beſtimmung.
§. 326. Gediegen Eiſen und Verbindung mit andern Metallen.
§. 327. Arſenikeiſen. Mißpikel. Trennung des Eiſens vom Arſenik und Schwefel.
§. 328. Eiſenoxydul und Eiſenoxyd. Verbindung beider mit einander. Eiſenoxydhydrat. Trennung des Eiſens von den Erden.
§. 329. Eiſenſalze: 1) ſchwefelſ. Eiſen. Eiſenpecherz, 2) phosphorſ. Eiſen, 3) kohlenſ. Eiſenoxyd, 4) arſenikſ. Eiſenoxyd, 5) kieſelſaures Eiſenoxyd, 6) Chromeiſen, 7) Titaneiſen.
§. 330. Künſtliche Verbindungen des Eiſens mit Kohle. Gußeiſen. Stahl. Stabeiſen.

VII. Zinn.

§. 331. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 332. Quantitative Beſtimmung.
§. 333. Natürliche Verbindungen des Zinns. Zinnſtein. Trennung des Zinns vom Schwefel, Kupfer, Eiſen, Tantal, Mangan, Alaunerde, Kieſelerde.
§. 334. Künſtliche Legirungen des Zinns. Glockenmetall.

VIII. Zink.

§. 335. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 336. Quantitative Beſtimmung.
§. 337. Trennung des Zinks vom Schwefel. Blenden.
§. 338. Natürliche Zinkoxyde. Trennung vom Mangan.
§. 339. Zinkſalze: 1) ſchwefelſ. Z. 2) kohlenſ. Z.
§. 340. Zinkoxyd mit Kieſelerde und Alaunerde. Gemeiner Galmey. Automalit.
§. 341. Legirungen des Zinks.

IX. Cadmium.

§. 342. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 343. Quantitative Beſtimmung.
§. 344. Natürliche Verbindungen.
§. 345. Trennung des Cadmiums vom Zink und Schwefel.
§ 346. Natürliches Cadmiumoxyd.
§. 347. Schleſiſches Cadmiumhaltiges Zinkoxyd. Zerlegung deſſelben. 10 Metalloxyde in demſelben.

X. Wismuth.

§. 348. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 349. Quantitative Beſtimmung.
§. 350. Schwefelwismuth. Wismuthbleierz. Nadelerz. Trennung des W. vom Schwefel, Blei, Eiſen, Kupfer und Nickel. — §. 351. Natürliches Wismuthoxyd.
§. 352. Künſtliche Legirungen des Wismuths.

XI. Antimon.

§. 353. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 354. Quantitative Beſtimmung.
§ 355. Schwefelſpießglanz. — §. 356. Natürliche Spießglanzoxyde. — §. 357. Künſtliche Legirungen des Spießglanzes. Letternmetall. Trennung vom Blei, Kupfer und Zink.

XII. Arſenik.

§. 358. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 359. Quantitative Beſtimmung.
§. 360. Schwefelarſenik. Zerlegung deſſelben.
§. 361. Natürliches Arſenikoxyd. Arſenikſ. Salze. Pharmacolith. — §. 362. Legirungen des Arſeniks. Trennung vom Antimon, Blei, Zinn, Zink und Cadmium.

Anhang.

§. 363. Ueber das Verfahren zur Ausmittelung von Arſenikvergiftung.

XIII. Tellur.

§. 364. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 365. Quantitative Beſtimmung.
§. 366. Natürliche Verbindungen des T. Trennung vom Gold, Silber, Kupfer, Blei und Mangan.

XIV. Mangan.

§. 367. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 368. Quantitative Beſtimmung.
§. 369. Trennung vom Eiſen. Kritiſche Prüfung der verſchiedenen Methoden.
§. 370. Trennung vom Kalk und Talk.
§. 371. Schwefelmangan. Ueber den Oxygengehalt der Blenden.
§. 372. Natürliche Manganoxyde.
§. 373. a. Manganſalze: 1) phosphorſ. Manganeiſen, 2) kohlenſ. M. 3) Kieſel M. Kieſelcarbonate.

XV. Kobalt.

§. 373. b. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 374. Quantitative Beſtimmung.
§. 375. Trennung des Kobalts vom Arſenik, Schwefel, Eiſen. Verſchiedene Methoden.
§. 376. Kobaltoxyde. Trennung vom Mangan.

§. 377. Kobaltſalze: 1) Kobaltvitriol, 2) arſenikſ. Kobalt.
§. 378. Legirungen des K. Pigmente der Alten.

XVI. Nickel.

§. 379. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 380. Quantitative Beſtimmung.
§. 381. Trennung des Nickels vom Kobalt und Eiſen.
§. 382. Nickelerze. Trennung des Nickels vom Arſenik, Schwefel und Antimon.
§. 383. Nickeloxyde und Nickelſalze. Trennung des Nickels vom Kalk und Talk.
§. 384. Meteoreiſen. Meteorſteine.

XVII. Uran.

§. 385. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 386. Quantitative Beſtimmung.
§. 387. Uran-Erze. Natürliche Uran-Oxyde. Pech-Erz oder Pechblende. Trennung des Urans vom Kobalt, Eiſen, Blei, Kupfer, Arſenik und Schwefel.
§. 388. Uranſalze. Phosphorſaurer Uran. Doppelſalze. Uranit von Autun und Uranit, ſogenannter Chalcolith von Cornwall. Schwefelſaures Uran.

XVIII. Titan.

§. 389. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 390. Quantitative Beſtimmung.
§. 391. Titaneiſen. Titanoxyde. Rutili. Anataſe. Sphene. Trennung vom Kalk und der Kieſelerde.
§. 392. Verwechslung des Titans mit der Zirkonerde. Aehnlichkeiten und Verſchiedenheiten.

XIX. Chrom.

§. 393. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.
§. 394. Quantitative Beſtimmung.

§. 395. Natürliche Verbindungen des Chroms. Chromeiſen.
§. 396. Chromſ. Salze. Trennung vom Blei und Kupfer.

XX. Molybdän.

§. 397. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.
§. 398. Quantitative Beſtimmung.
§. 399. Schwefelmolybdän.
§. 400. Molybdänoxyde. Molybdänſalze. Gelbbleierz. Trennung vom Blei.

XXI. Scheel- oder Wolframmetall.

§. 401. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 402. Quantitative Beſtimmung.
§. 403. Trennung des Wolframs vom Eiſen, Mangan und Kalk. Wolfram. Schwerſtein.
§. 404. Vergleichung der Chromſäure, Molybdänſäure und Wolframſäure.

XXII. Cerium.

§. 405. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 406. Quantitative Beſtimmung.
§. 407. Cererit. Zerlegung deſſelben.

XXIII. Tantal.

§. 408. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben.
§. 409. Quantitative Beſtimmung und Trennung von andern Metallen.
XXIV—XXVIII. §. 410. Rohes Platin. Zerlegung deſſelben und Darſtellung der 5 eigenthümlichen Metalle deſſelben.
XXIV. §. 411. Platin und ſeine Eigenſchaften.
XXV. §. 412. Palladium — — —
XXVI. §. 413. Rhodium — — —
XXVII. §. 414. Iridium — — —
XYVIII. §. 415. Osmium. — — —
§. 416. Osmium, Iridium. Abſcheidung des Osmiums.
Tabellariſche Ueberſicht aller wichtigen chemiſchen Verhältniſſe der Metalle.

Anhang.

Ueber Crodonium, Junonium, Wodanium, Veſtäium (Sirium), nebſt einigen Bemerkungen über die Quellen von Irrthümern bei Zerlegung metalliſcher Subſtanzen. §. 417 — 424.

Fünftes Kapitel.

Von der Zerlegung gasförmiger Subſtanzen und der Gemenge derſelben.

§. 425. Atmoſphärilien. Einfluß ihres Aggregatzuſtandes auf die analytiſchen Operationen.

§. 426 — 433. Specielle Regeln für die qualitative und quantitative Analyſe derſelben. Correctionen wegen des Drucks, der Temperatur und der Feuchtigkeit.

§. 434. Gasarten, welche in der Natur vorkommen, oder ſich am häufigſten bei analytiſchen Operationen darbieten.

§. 435. Zerlegung verſchiedener Gasgemenge.

§. 436. Atmoſphäriſche Luft. Sauerſtoffgehalt derſelben.

§. 437. Kohlenſäure-Gehalt derſelben.

§. 438. Beſtimmung des Waſſerſtoffgas-Gehaltes.

§. 439. Verſchiedene Combinationen der gewöhnlichen brennbaren Gasarten, nehmlich des Waſſerſtoffgaſes, des Kohlenwaſſerſtoffgaſes, des Oelerzeugenden Gaſes und des Kohlenoxydgaſes in einem Gas-Gemenge mit einander. Mittel, ſie von einander zu trennen, und ſie qualitativ und quantitativ zu beſtimmen. Detonationsverfahren.

§. 440. 441. Uebrige Gasarten.

Zweiter Theil.

Anleitung zur Analyſe der Körper der organiſchen Reiche.

Erſter Abſchnitt.

Von den Regeln der Analyſe der organiſchen Körper im allgemeinen. §. 442 — 452.

Zweiter Abſchnitt.

Von den näheren Materialien, welche die Zuſammenſetzung der organiſirten Körper ausmachen, und ihren entfernten Grundſtoffen. 453 — 461.

Erſtes Kapitel.

Von den näheren Materialien der Körper des Pflanzenreichs, und ihren Grundſtoffen. §. 454 — 458.

Erſte Abtheilung.

Von den allgemeiner verbreiteten näheren Materialien des Pflanzenreichs. §. 454. 455.

Zweite Abtheilung.

Von den auf einzelne Pflanzenarten eingeſchränkten näheren Materialien. §. 456.

§. 457. Aufzählung und kurze Karakteriſtik derſelben.

Dritte Abtheilung.

Von den entfernten Grundſtoffen derſelben, und den Pflanzenſalzen. §. 458 — 460.

Zweites Kapitel.

Von den näheren Materialien der Körper des Thierreichs und ihren entfernten Grundſtoffen.

Erſte Abtheilung.

Von den mehr allgemein verbreiteten. §. 461.

Zweite Abtheilung.

Von den auf einzelne Arten eingeſchränkten. §. 462.

§. 463. Krankhafte Erzeugniſſe an Thierkörpern.

Dritte Abtheilung.

Von den entfernten Grundſtoffen und Salzen im Thierreiche. §. 464 — 466.

Dritter Abſchnitt.

Von den beſondern Regeln für die Analyſe der organiſchen Körper. §. 467 — 485.

Erſtes Kapitel.

Von den beſondern Regeln der Analyſe, durch welche die näheren Materialien dargeſtellt werden. §. 468 — 477.

Erſte Abtheilunng.

Von den beſondern Regeln, abhänglg von dem beſondern Zuſtande und Beſchaffenheit der Materien, aus welchen die näheren Materialien dargeſtellt werden ſollen. §. 468—473.

Zweite Abtheilung.

Von den beſondern Regeln, abhängig von der beſondern Beſchaffenheit der näheren Materialien, welche aus den organiſchen Körpern dargeſtellt werden ſollen. §. 474 — 477.

Zweites Kapitel.

Von den beſondern Regeln der Analyſe zur Ausmittlung der entfernten und letzten Grundſtoffe. §. 478 — 482.

Drittes Kapitel.

Von der Beſtimmung der Miſchung der organiſchen Körper durch die Produkte, welche ſie unter beſtimmten Umſtänden geben. §. 483 — 485.

Anhang.

Erklärung der fünf Kupfertafeln.

Zweyter Abſchnitt.

Von den beſondern Regeln des Verfahrens bei Zerlegung der Körper der anorganiſchen Natur, ſofern ſie durch die beſondere Natur der Körper beſtimmt werden.

Zweytes Kapitel.

Von der Analyſe der ſalzigen Körper der anorganiſchen Natur.

190. Unter ſalzigen Körpern der anorganiſchen Natur verſtehen wir hier im allgemeinen alle diejenigen, welche einen merklichen Geſchmack haben, und nicht mehr als höchſtens ihr 500faches Gewicht Waſſer zu ihrer Auflöſung erfordern, mit Ausnahme derjenigen, welche zwar gleichfalls jene Eigenſchaften an ſich tragen, aber ein Metalloxyd als Hauptbeſtandtheil enthalten, von dem die ſonſtigen ſpecifiſchen Eigenſchaften des ſalzigen Körpers ausſchließend oder wenigſtens überwiegend abhängen, welche ich unter der Klaſſe der Metalle abhandeln werde*). Außerdem karakteriſiren ſie ſich noch

*) Ich weiß wohl, daß ich in dieſer Abſonderung ſowohl von Werners als Haußmanns Claſſifikation abweiche, indeſſen ſcheint mir dieſe Trennung für den analytiſchen Geſichts-

durch ihre Unfähigkeit zu verbrennen, d. h. durch Anwendung der Hitze von irgend einem Grade und beym Zutritt der atmosphäriſchen Luft aus ſich ſelbſt Feuer, ſey es nun als Flamme oder als bloße Gluth, zu entwickeln.

191. Die angeführten Eigenſchaften ſind vollkommen hinreichend zur Erkenntniß ihrer chemiſchen Conſtitution. Daß ſie zur anorganiſchen Natur gehören, wird vorzüglich nach den Umſtänden ihres Vorkommens beurtheilt, daß ſie nehmlich außer dem Gebiete der organiſirten Körper ſich dargeboten haben, auch durch die Natur ihrer Miſchung, indem ſie aus den einfachen Grundſtoffen durch bloße Verwandtſchaftskräfte wieder hergeſtellt werden können, auch den einfachern Geſetzen der Proportionen gemäß ſich zuſammengeſetzt zeigen. Wenn ſie aus organiſirten Körpern abſtammen, ſind ſie entweder Fremdlinge in denſelben geweſen (z. B. manche Salze im Blute, in den Auswurfſtoffen), oder ſie ſind durch die völlige Zerſtöhrung der organiſchen Miſchung erſt gebildet worden.

192. Der Geſchmack der ſalzigen Körper iſt ſehr verſchieden, doch unterſcheidet man vorzüglich eine dreyfache Verſchiedenheit — den ſauren — den laugenhaften —

---

punkt zweckmäſſig. Wenn gleich die Regeln der Analyſe der Salze im allgemeinen auch für die Metallſalze gelten, ſo muß doch die Ausmittlung und quantitative Beſtimmung des Metalloxyds nach Regeln geſchehen, welche auf alle Verbindungen, in denen daſſelbe vorwaltet, mehr oder weniger anwendbar ſind, und aus der nähern Betrachtung deſſelben, die erſt an ihrem Orte in der Klaſſe der Metalle ausführlich dargelegt werden kann, hervorgehen. Dadurch werden unnöthige Wiederholungen vermieden, und alles kömmt in einen beſſern Ueberblick. Hat ja ſelbſt Hauy, der nicht einmal den analytiſchen Geſichtspunkt vor Augen zu haben brauchte, die Metallſalze unter ihren zugehörigen Geſchlechtern bey den Metallen abgehandelt.

und den eigentlich ſalzigen, der theils rein ſalzig — theils bitterſalzig — theils ſcharfſalzig — auch ſüß, und endlich zuſammenziehend, gewöhnlich mit einem ſüßen Nachgeſchmack iſt. Dieſen Geſchmack verrathen ſie auch im ſtarren Zuſtande auf die Zunge gebracht, und theilen ihn dem Waſſer mit.

Ihre Auflöslichkeit im Waſſer zeigt ſich, wo ſie im höchſten Grade ſtatt findet, als eine ſolche Verwandtſchaft zum Waſſer, daß ſie ohne dieſes nicht beſtehen können, und in gewöhnlicher Temperatur nur flüſſig erſcheinen, dann als Zerfließbarkeit, daß ſie aus feuchter Luft das Waſſer anziehen, und ſchon durch Mengen, die nicht einmal ihrem Gewichte gleich ſind, flüſſig werden, im geringſten Grade iſt ſie doch ſo groß, daß ſie nicht mehr als ihr 500faches Gewicht davon in mittlerer Temperatur erfordern.

193. a. Im Feuer ſind ſie theils flüchtig, und laſſen ſich zum Theil unter der Form eines Dampfes oder weißen Rauches, der ſich an kalte Körper wohl auch als Beſchlag anlegt, vor dem Löthrohr verblaſen, theils ſind ſie feuerbeſtändig, und bleiben, wenn ſie keine zufällige, nicht zu ihrer eigentlichen chemiſchen Conſtitution gehörige Beymiſchung von etwas Metalloxyd haben, im Platintiegel ſtark geglüht, mit vollkommen weißer Farbe gewöhnlich geſchmolzen zurück, und geben auch unter obiger Bedingung mit dem Borax ein vollkommen weißes und bey gehörigem Verhältniß vollkommen durchſichtiges Glas.

194. In dem weiten Sinne, in welchem ich hier das Wort Salz genommen habe, zerfallen ſie in 3 Hauptabtheilungen:

1) in ſaure Salze — Säuren,
2) in alkaliſche Salze — Alkalien,

3) in Salze im engern Sinne, welche aus der Verbindung einer Säure mit einer Base beſtehen, entweder einem Alkali, einer Erde, oder einem Metalloxyde.

195. Ganz reine Mineral-Säuren ohne alle Verbindung mit einem baſiſchen Körper kommen nur höchſt ſelten in der Natur vor. Sie karakteriſiren ſich und werden als ſolche erkannt

a) durch ihren ſauren Geſchmack, der jedoch Nebenbeſtimmungen zeigt, und kaum mehr als ſolcher erkennbar iſt (wie in der Boraxſäure, Hydrothionſäure)

b) durch ihre Eigenſchaft, das Lackmuspapier und die Lackmustinktur zu röthen;

c) durch ihr Vermögen, die alkaliſchen Eigenſchaften eines Laugenſalzes, das in einer angemeſſenen Menge zugeſetzt wird, abzuſtumpfen und aufzuheben. Doch kommen alle dieſe Eigenſchaften auch den Verbindungen einer Säure mit einer Baſe zu, wenn jene überwiegend iſt, und es müſſen daher weitere Verſuche entſcheiden, ob eine Baſe mit im Spiele iſt.

196. Die Alkalien karakteriſiren ſich außer den allgemeinen Karakteren der Salze

a) durch ihren eigenthümlichen laugenhaften, etwas ſcharfen Geſchmack, womit bey Erwärmung ein eigenthümlicher Geruch (nach Seifenſiederlauge) parallel läuft;

b) durch ihre Eigenſchaft, die gelbe Curcumatinktur und das Curcumapapier ins Braunrothe, die gelbe Rhabarbertinktur und das Rhabarberpapier mehr ins Pfirſichblüthrothe, die rothgelbe Fernambuktinktur und Fernambukpapier ins Violette zu verändern*);

*) Wie wenig entſcheidend indeſſen dieſer Karakter für ſich allein iſt, hat mich noch neuerlich die Erfahrung belehrt,

c) durch ihr Vermögen, die ſauren Eigenſchaften einer Säure abzuſtumpfen, und bey gehörigem Verhältniß gänzlich aufzuheben.

Doch kommen alle dieſe Eigenſchaften auch einem Salze mit überwiegendem Alkali zu, und weitere Verſuche müſſen daher erſt entſcheiden, ob keine Säure im Hinterhalte iſt.

Da Säuren höchſt ſelten und die Alkalien im ganz reinen und unverbundenen Zuſtande wohl nie in der Natur vorkommen, ſo wird es am zweckmäßigſten ſeyn, die Betrachtung derſelben mit derjenigen der Salze zu verbinden.

197. Die Mineralſalze in dem engern Sinne, in welchem ſie hier genommen werden, ſind Verbindungen einer Mineralſäure mit einer mineraliſchen Baſe, welche entweder ein Alkali oder eine Erde iſt. Entweder exiſtiren ſie für ſich im feſten Zuſtande, oder können wenigſtens durch Verjagung ihres natürlichen Auflöſungsmittels, des Waſſers, in welchem ſie ſich am häufigſten finden, in dieſem Zuſtande dargeſtellt werden. Sie erſcheinen dann immer im reinen Zuſtande vollkommen weiß, und irgend eine Farbe derſelben deutet ſtets eine fremdartige Beymiſchung eines Metalloxyds, oder einer durch ein ſolches gefärbten Subſtanz oder eines brennbaren Körpers an, die nicht ſelten bloß mechaniſch eingemengt ſind.

Ihr ſpecifiſches Gewicht (wenn ſie nehmlich im feſten Zuſtande vorkommen) überſteigt nicht 3,000, ihre Härte iſt nie ſo groß, um Glas zu ritzen, durch Auflöſ-

---

daß ſelbſt die in überſchüſſiger Kohlenſäure aufgelöſte Talkerde auf alle angeführte Reagentien vollkommen wie ein Laugenſalz wirkt.

ſen im Waſſer und langſames Verdunſten oder Abrauchen und Abkühlen können ſie in kryſtalliniſcher Form dargeſtellt werden, durch Reiben werden ſie nicht merklich elektriſch.

198. Die Salze ſind nach dem verſchiedenen Grade ihrer Zuſammengeſetztheit einfache Salze — Doppelſalze — mehrfache Salze — nach dem verſchiedenen Grade der wechſelſeitigen Sättigung der Säure und Baſe neutrale — ſaure — baſiſche. In den einfachen Salzen iſt nur eine Säure mit einer Baſe verbunden, in den Doppelſalzen ſind entweder, wie dieß der gewöhnliche Fall iſt, zwey Baſen mit derſelben Säure, höchſt ſelten eine Baſe mit zwey Säuren verbunden, und ſie können als die Verbindung zweyer einfacher Salze betrachtet werden, in den mehrfachen Salzen ſind endlich mehrere Baſen mit einer Säure verbunden, oder ſie ſind Verbindungen mehrerer einfacher Salze. In den neutralen Salzen iſt nach der gewöhnlichen ſtöchyometriſchen Vorſtellungsart ein Antheil (ein Aequivalent oder Atom) der Säure mit einem Antheil der Baſe (nach Berzelius eine der Anzahl der Sauerſtoffpartikel der Baſe entſprechende gewöhnlich gleiche Anzahl von Antheilen der Säure), in den ſauren mehr als ein Antheil der Säure mit einem Antheil der Baſe, in den baſiſchen mehr als ein Antheil der Baſe mit einem Antheil der Säure verbunden (nach Berzelius in dem einen Falle ein größeres, in dem andern Falle ein kleineres Verhältniß der Säure in Beziehung auf dieſelbe Menge der Sauerſtoffpartikeln der Baſe).

199. Die Analyſe der Salze hat jedesmal mit Genauigkeit die drey Hauptbeſtandtheile, nehmlich den Waſſergehalt (der wenigſtens dem größeren Theile der Salze zukömmt), die Säure und die Baſe, und

dieſe nach ihrer Einfachheit oder Mehrfachheit und dem Grade ihrer wechſelſeitigen Sättigung zu beſtimmen, ſo daß die Miſchung, wo möglich der Proportionenlehre gemäß *in einer chemiſchen* Formel darſtellbar iſt. Jeder *genauen* quantitativen Analyſe muß auch hier, ſoferne der zu unterſuchende Körper als noch unbekannt vorausgeſetzt wird, eine vorläufige qualitative Analyſe vorangehen durch Unterſuchung des Verhaltens vor dem Löthrohre für ſich im Glaskölbchen, auf der Kohlenunterlage und mit angemeſſenen Flüſſen, dann durch Auflöſung im Waſſer und Prüfung der Auflöſung durch die angemeſſenen Reagentien auf die bekannten Säuren und Baſen (ſ. das Nähere bey den einzelnen Salzen).

Waſſergehalt der Salze.

200. Was die Beſtimmung des Waſſergehalts betrifft, ſo gelten hier alle bereits im erſten Bande (§. 130 S. 500) vorgetragenen Regeln. Die Verkniſterung durch das Decrepitationswaſſer reicht oft allein ſchon hin, um ein Salz zu erkennen, da nur wenige, nehmlich Kochſalz und das ſchwefelſaure Kali, dieſe Eigenſchaft merklich zeigen. Bey verkniſternden Salzen iſt auch kein weiterer Gehalt von chemiſch gebundenem Kryſtalliſationswaſſer anzunehmen, und man iſt alſo einer weitern Unterſuchung derſelben in dieſer Hinſicht überhoben*). Um den zur chemiſchen Conſtitution des Salzes weſentlich gehörigen Waſſergehalt zu beſtimmen, muß man daſſelbe, wenn es etwa an feuchter Luft, vermöge ſeiner

*) ſ. Berzelius in Gilb. Ann. N. F. VIII. 166. X. 16. Anm., vorzüglich aber S. 242 — 245., wo Berz. den Begriff des in den kleinen Poren der kein vollkommenes Continuum bildenden größeren Salzkryſtalle eingeſchloſſenen und bloß beygemengten ſogenannten Verkniſterungswaſſers in ein helles Licht geſtellt hat.

Textur (hygrometriſches) Waſſer aufgenommen hat, zu Pulver zerrieben in einer mäßigen Wärme von höchſtens 30°, in welcher man auch das Decrepitationswaſſer beſtimmen kann, trocknen, vorausgeſetzt, daß es nicht etwa durch Verwittern in dieſer Temperatur bereits ſein Kryſtalliſationswaſſer verliere, in welchem Falle man das friſchkryſtalliſirte und auf Löſchpapier vollkommen getrocknete Salz anzuwenden hat. Statt des Platintiegels kann man ſich eines unten zugeblaſenen, aus einer Barometerröhre verfertigten Glaskölbchens*) und der Weingeiſtlampe bedienen, wobey man jedoch die Hitze beynahe zum anfangenden Schmelzen des Glaſes treiben muß. Um ſich um ſo gewiſſer zu überzeugen, daß das durch den erlittenen Verluſt gefundene Verhältniß des Waſſers ein konſtantes, in der chemiſchen Conſtitution des Salzes weſentlich beruhendes ſey, thut man wohl, verſchiedene Stücke eines ſalzigen Foſſils, wenn man hinlänglichen Vorrath hat, dieſer Probe zu unterwerfen. Nach Umſtänden kann man auch, wenn man unterſuchen will, ob nur reines Waſſer verflüchtigt werde, den Verſuch über der Weingeiſtlampe aus einer kleinen Retorte mit Vorlage, von welcher nach Umſtänden eine Entbindungsröhre unter einem mit Queckſilber gefüllten Cylinder über der Queckſilberwanne geführt wird, anſtellen. Wenn in der zur völligen Austreibung des Waſſers nöthigen Hitze, die beynahe zur Rothglühhitze getrieben werden muß, ein Theil der Säure ſelbſt zerſetzt oder unzerſetzt ausgetrieben werden ſollte, wie dieß namentlich bey den ſalpeterſauren Salzen der Fall

*) Berzelius giebt mit Recht einem ſolchen Kölbchen vor einer bloß cylindriſchen Röhre den Vorzug, weil die Luft im Apparate circuliren kann, und die Verflüchtigung befördert. Löthrohr S. 34.

iſt, ſo kann man eine gewogene kleine Retorte zu Hülfe nehmen, welcher man eine mit geglühtem, in kleine Stücke zertheiltem ſalzſaurem Kalke gefüllte hinlänglich lange Glasröhre ſtatt der Vorlage angepaßt hat, worauf man dann aus der Gewichtszunahme des ſalzſ. Kalks die Menge des Waſſers ableitet. Doch iſt dieſe Methode, wenn Salzſäure oder Ammoniak die mitverflüchtigte Subſtanz wäre, nicht anwendbar. Vg. Berz. Chemie 2ter Bd. 2te Abthl. p. 712.

201. Inniger gebundenes Waſſer der Hydrate.

Ich habe oben ſchon (I. B. §. 30. p. 501.) bemerkt, daß nicht alles Waſſer, welches erſt in größerer Hitze entweicht, als Kryſtalliſationswaſſer in allen Fällen zu betrachten ſey, ſondern daß es auch die Rolle eines in einem chemiſchen Gegenſatze ſtehenden Beſtandtheils vertrete, wie es dann vorzüglich als elektriſch-negativer Körper in den Hydraten nach Art einer Säure mit den baſiſchen Körpern verbunden iſt. Da es in dieſem Falle durch eine ſtärkere Verwandtſchaft zurückgehalten wird, ſo erfordert es (wenn es ſich überhaupt durch Hitze austreiben läßt) im Allgemeinen einen höhern Grad von Hitze als das bloße Kryſtalliſationswaſſer, und in Doppelſalzen, die aus einem Hydrat und einem Salze mit einer Säure beſtehen, die ſich ſelbſt verflüchtigen läßt (wie dieß z. B. bei kohlenſauren Salzen der Fall iſt), hält dann die Austreibung der Säure und des Waſſers gleichen Schritt, und es geht dann bis zuletzt Waſſer über. In einem ſolchen Falle müſſen fernere Erwägungen, die aus den Geſetzen, nach welchen die Baſen und Säuren mit einander verbunden ſind, hergeleitet werden, oft erſt entſcheiden, ob man einen Theil des Waſſers einem Theile der Baſe zur Bildung eines Hydrats anzurechnen habe. Bis jetzt hat ſich ein ſolcher Fall eines

Doppelſalzes, wo die Baſe theils mit Waſſer, theils mit einer Säure verbunden wäre, unter den Salzen im engern Sinne, die wir hier zu betrachten haben, nicht gefunden.

Vergl. Berzelius über einige zuſammengeſetzte Verbindungen u. ſ. w. Schw. Journ. N. F. I. 258 — 281.

202. Einfache Salze. Unterſuchung derſelben auf ihre Säure.

Nächſt dem Waſſer kömmt nun die Säure und die Baſe in Betracht. Von Säuren haben ſich bis jetzt in der Klaſſe der eigentlich ſalzigen Körper (die Salze der Mineralwaſſer mit angeſchloſſen, und die Salze mit einer metalliſchen Säure, die wir in der Klaſſe der Metalle betrachten, ausgenommen) gefunden, theils für ſich theils gewöhnlich verbunden, die Kohlenſäure, Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure, Phosphorſäure, Boraxſäure, Hydrojodſäure und Hydrothionſäure*). Die am ſchnellſten zum Ziele führende Methode iſt, die Säure durch die Anwendung eines angemeſſenen Abtrennungsmittels in eine im Waſſer unauflösliche Verbindung, deren Miſchung bereits genau bekannt iſt, zu verſetzen, und aus dem Gewichte derſelben herzuleiten. Dieſe Methode iſt vorzüglich bey der Schwefelſäure, Salzſäure, Phosphorſäure, Hydrothionſäure, und auch wohl bey der Kohlenſäure anwendbar. Iſt die Säure in Gasgeſtalt oder in

*) Wenn ich gleich aus mehrern Gründen die Hydrothionſäure nebſt der Blauſäure als in eine andere Categorie von Körpern, wie die eigentlichen Säuren, gehörig betrachte, und mich immer noch nicht entſchließen kann, die Salzſäure von den eigentlichen Säuren zu trennen, und ſie mit jenen beyden unter die Gattung der ſogenannten Waſſerſtoffſäuren zu bringen, ſo folge ich doch der gewöhnlichen Anſicht, die Hydrothionſäure mit den Säuren zuſammenzuſtellen, weil der analytiſche Geſichtspunkt nicht dabey leidet.

feſter Geſtalt darſtellbar, und durch eine andere ſtärkere Säure leicht auszutreiben, ſo kann man auch dieſe Methode anwenden. Endlich kann man auch die Säure durch Berechnung finden, wenn man im Stande iſt, die zwey andern Beſtandtheile — Waſſer und Baſe — genau zu beſtimmen.

203. Schwefelſäure nnd ſchwefelſaure Salze.

1) Die Schwefelſäure kömmt, wiewohl ſelten, in vulkaniſchen Gegenden frei im Waſſer aufgelöſt vor. In dieſem Zuſtande röthet ſie die Lackmustinktur bleibend, und bey 100000facher Verdünnung iſt ſie im Stande, ihr gleiches Volumen hinlänglich verdünnter Tinktur zu röthen, auch ſehr verdünnt ſchmeckt ſie ſtark und rein ſauer, iſt aber geruchlos. In den Auflöſungen der Barytſalze, ſo wie des eſſigſauren und ſalpeterſauren Bleis bewirkt ſie weiße Niederſchläge von ſchwefelſaurem Baryt und ſchwefelſaurem Blei, die in Salzſäure und erſtere auch in concentrirter Salpeterſäure unauflöslich ſind. $\frac{1}{100000}$ wirklicher Säure wird in einer wäſſerigen Auflöſung noch durch eine ſchwache weiße Trübung durch ſalzſ. Baryt angezeigt. In einer Hitze von 288° C. läßt ſie ſich vollkommen und unzerſetzt verflüchtigen, und bildet weiße, die Lungen heftig reizende Dämpfe.

2) Am gewöhnlichſten kömmt die Schwefelſäure verbunden vor, und zwar häufig mit Natron und Talkerde, dann mit Alaunerde — ſelten mit Kali und Ammoniak.

a) Die ſchwefelſauren Salze ſind nicht zerfließlich, enthalten meiſtens viel Kryſtallwaſſer und ſind leicht kryſtalliſirbar; b) im Alkohol und ſelbſt im 50 pC. haltigen Weingeiſt ganz unauflöslich; c) ihre wäſſerige Auflöſung wird eben ſo wie die reine Schwefelſäure durch Baryt- und Bleiſalzauflöſungen weiß gefällt, durch erſtere auch noch bey 100000facher Verdünnung der Auf-

löſung des Salzes zu einem in Salpeter- und Salzſäure unauflöslichen Niederſchlag; d) ſie laſſen auch in ſtärkſter Hitze ihre Säure gar nicht oder nur zum Theil fahren; e) vor dem Löthrohre werden ſie entdeckt, wenn man auf Kohlenunterlage zu einer zuſammengeſchmolzenen Kugel von kohlenſaurem Natron und Kieſelerde ein Bischen von dem Salze bringt, wo dann die Schwefelſäure desoxydirt, und Schwefelnatrum gebildet wird, das bei Abkühlung eine Glasperle von rother oder dunkelgelber Farbe giebt (Berzelius). Die mit fixer alkaliſcher Grundlage reduciren ſich auch ohne Weiteres auf der Kohle vor dem Löthrohre zur Schwefelleber, die, mit verdünnter Salzſäure übergoſſen, einen ſehr merklichen Geruch nach faulen Eyern verbreitet.

Abtrennung und Beſtimmung der Gewichtsmenge.

a) Nach vorgängiger Auflöſung im Waſſer, wenn das Salz in feſter Geſtalt vorkömmt, durch Niederſchlagung mit ſalpeterſ. ſalzſ. oder eſſigſ. Barytauflöſung, Sammeln des Niederſchlags auf dem Filter, gehöriges Auswaſchen, und ſtarkes Rothglühen eine halbe Stunde hindurch im Platintiegel. Sind andere Säuren wie z. B. Kohlenſäure im Spiele, ſo muß der Niederſchlag auch wohl vorher mit Salzſäure ausgezogen werden (ſ. u.)

100 Theile Schwerſpath = 34,37 wirklicher Schwefelſäure.

b) Durch neutrales ſalpeterſaures Bleioxyd, wobey man den Niederſchlag von etwa mit niedergefallenem kohlenſ. oder ſalzſ. Blei durch verdünnte Salpeterſäure befreyt. Der wohl ausgeſüßte Niederſchlag wird ½ Stunde im Platintiegel ſtark roth geglüht.

100 = 26,44 Schwefelſäure.

204. Salpeterſäure und ſalpeterſaure Salze.

Die Salpeterſäure iſt bis jetzt nur in kaum merklicher Menge frei im Regenwaſſer bey Gewittern gefunden worden. Von ſalpeterſaurem Salze findet man am häufigſten in der Natur ſalpeterſaures Kali, dann ſalpeterſauren Kalk, Talk- und ſalpeterſaure Thonerde

a) im Waſſer leicht löslich und zum Theil zerfließlich — die zerfließlichen im Alkohol, die nicht zerfließlichen im 50 pC. haltigen Weingeiſt auflöslich,

b) einer bis nahe zum Schmelzen des Glaſes getriebenen Hitze, für ſich im Glaskölbchen unterworfen zerſetzen ſie ſich unter Entwickelung von Sauerſtoffgas.

c) Wenn ſie in einer geringen Menge in einer Flüſſigkeit enthalten ſind, erkennt man ſie dadurch, daß man ein Stückchen Löſchpapier hineintaucht, daſſelbe trocknet, und verbrennt, wobey ein leichtes Funkenſprühen — mit Kohle zuſammengemiſcht bewirken ſie das Verbrennen derſelben im glühenden Tiegel unter Geräuſch mit lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung (Verpuffen), ſ. auch Mineral-Waſſer.

Quantitative Beſtimmung der Salpeterſäure.

Da die Salpeterſäure mit allen Oxyden auflösliche Salze bildet, ſo kann man ihre Menge und ſelbſt nicht einmal ihre Anweſenheit durch ein paſſendes Niederſchlagungsmittel beſtimmen. Eine beſondere Schwierigkeit bey der Unterſuchung der ſalpeterſauren Salze liegt darin, daß ſie ihres Kryſtalliſationswaſſers (wenn ſie ſolches enthalten) nicht beraubt werden können, ohne daß ein Theil der Säure ſich nicht mit zerſetzte; daher man auch nicht etwa durch gänzliche Zerſetzung des vorher ſeines Kryſtalliſationswaſſers beraubten trockenen Salzes aus dem dann erlittenen Gewichtsverluſte auf die Menge der Säure ſchließen kann. Wenn indeſſen bey Zerſetzung

eines kryſtalliſirten ſalpeterſauren Salzes, deſſen Baſis ſelbſt nicht zerſetzbar iſt, in größerer Hitze ſich die Säure vollkommen in gasförmige Produkte auflöſt, ohne daß eine Spur von Säure in dem Retortenhalſe oder angelegten Vorlage ſich verdichtet, ſo kann man daraus den ſichern Schluß machen, daß das Salz kein Kryſtalliſationswaſſer enthält*). In dieſem Falle läßt ſich aus dem Gewichte der rückſtändigen Baſe die Menge der Säure berechnen. — Sollte die Zerſetzung durch bloße Hitze nicht vollſtändig geſchehen, wie dieß namentlich bey den ſalpeterſ. firen Alkalien der Fall iſt, ſo kann man durch Kienruß oder Schwefel dieſe zu Stande bringen, und aus der Menge der Baſe, die ſich dann leicht beſtimmen läßt, die Säure berechnen.

205. Salzſaure Salze.

Freie Salzſäure iſt im Regenwaſſer und auch in heißen Quellen**) und vulkaniſchen Gegenden entdeckt worden.

Bleibende Röthung der Lackmustinktur, und ein im Ammoniak wieder auflösslicher weißer, durch die Einwirkung des Lichts dunkel (violett) werdender Niederſchlag durch ſalpeterſaure Silberauflöſung zeigen ſie an. Selbſt bey hunderttauſendfacher Verdünnung bekömmt die mit ſalpeterſaurem Silber verſetzte Auflöſung im Lichte noch eine röthlich-violette Farbe, und es ſetzt ſich ein höchſt feiner violetter Anſatz an die Glaswände. Salpeterſaures Queckſilberorydul bewirkt einen ſchnell zu Boden fallenden weißen Niederſchlag, der mit heißem Waſſer übergoſſen, und am Lichte ſeine Farbe nicht verändert. —

*) Vergl. vorz. Berzelius über die Salpeterſäure und ſalpeterſauren Salze in Gilb. Ann. N. F. X. 162.

**) Humboldt in J. de Phys. LXIX. 15.

Sie läßt ſich in einer Hitze, die die Siedhitze des Waſſers nur um einige Grade überſteigt, vollkommen verflüchtigen.

Von ſalzſauren Salzen kömmt das ſalzſaure Natron (Kochſalz) am häufigſten vor, dann ſalzſaure Talkerde, ſalzſaurer Kalk, ſalzſaures Kali, ſalzſaures Ammoniak, und ſalzſaure Thonerde.

a) Sie ſind zum Theil zerfließlich, und dann im abſoluten Alkohol auflöslich; die übrigen ſind im Waſſer leicht auflöslich und auch im 50 pC. haltigen Weingeiſt.

b) Gegen ſalpeterſ. Silber- und Queckſilberoxydul verhalten ſie ſich wie die freie Säure.

c) Nach Berzelius*) ſoll man die kleinſte Spur eines ſalzſauren Salzes entdecken, wenn man Kupferoxyd im phosphorſauren Natron-Ammoniak auflöſt, ſo daß man eine tief dunkelgrüne Perle bekömmt, hierauf den Stoff zuſetzt, der auf Salzſäure geprüft werden ſoll, und darauf bläſt. Enthält er Salzſäure, ſo umgiebt ſich die Perle mit einer ſchönen blauen in die Purpurfarbe ſich ziehenden Flamme.

Quantitative Beſtimmung.

Man ſchlägt die Auflöſung des ſalzſauren Salzes, die, wenn etwa ſchwefelſaure Salze mit im Spiele ſeyn ſollten, das 100fache Gewicht Waſſer enthalten muß, und bey etwa vorhandenen kohlenſauren Salzen mit Salpeterſäure etwas überſättigt werden kann (phosphorſaure, nicht metalliſche Salze kommen wohl, bey Analyſen in der Natur vorkommender Salze oder ihre Auflöſungen im Waſſer, nie in Colliſion, ſ. übrigens u.), durch ſalpeterſaure Silberauflöſung nieder, ſammelt den Niederſchlag auf dem Filter, ſüßt ihn ſorgfältig aus, trocknet ihn ſchnell, und ſchmelzt ihn in einer Phiole über der Weingeiſtflamme zu Hornſilber.

100 = 19,09 trockener Salzſäure.

*) Ueber das Löthrohr, S. 127.

206. Borarſäure und Borarſaure-Salze.

Die Borarſäure iſt bereits an zwey Stellen, nehmlich auf der lipariſchen Inſel Vulkano in einer Felſenhöhle und in einem See zu Saſſo, im Florentiniſchen, gefunden worden.

Sie karakteriſirt ſich durch die bereits oben angegebenen (I. S. 115 und 563) Eigenſchaften, und vorzüglich durch die zeiſiggrüne Farbe, mit welcher die weingeiſtige Auflöſung derſelben brennt. Auch das Zerfließen der Kryſtalle derſelben in ihrem Kryſtalliſationswaſſer und, nach Verflüchtigung deſſelben, das Schmelzen zu einer durchſichtigen Glasperle, welche ſich im Waſſer wieder vollkommen auflöſt, karakteriſiren ſie hinlänglich *).

Von borarſauren Salzen iſt bis jetzt nur das borarſaure Natron (natürlicher Borar) gefunden worden.

a) Sie ſind leicht kryſtalliſirbar, im Alkohol unauflöslich.

b) aus einer in der Hitze gemachten concentrirten Auflöſung derſelben, zu welcher Schwefelſäure zugeſetzt wird, ſcheidet ſich beym Erkalten die Borarſäure in Blättchen ab.

c) Iſt die Auflöſung der Borarſalze nicht über das 5000fache verdünnt, ſo bewirken Baryt und Bleiſalze (eſſigſ. und ſalpeterſaures Blei) einen Niederſchlag, der in Salpeterſäure von 1200 ſpec. Gewicht vollkommen auflöslich iſt.

d) Vor dem Löthrohre ſchmelzen ſie zuletzt zur klaren Glasperle.

Abtrennung und quantitative Beſtimmung, ſ. I. §. 164, S. 564.

---

*) Vergleiche Stromeyer chemiſche Unterſuchung der nat. Borarſäure der Inſel Vulkano. Gilb. N. F. XXXI. 177.

207. Phosphorſaure Salze.

Nur die phosphorſauren Alkalien im engern Sinne kommen hier in Betracht.

a) Sie kryſtalliſiren nur mit einem Ueberſchuß von Baſe oder Säure.

b) Kalkwaſſer macht in ihrer Auflöſung einen leichten voluminöſen weißen Niederſchlag, der in Salzſäure und Salpeterſäure leicht löslich iſt. — Eſſigſaures Blei bewirkt einen reichlichen weißen Niederſchlag in ihrer Auflöſung, der in Salpeterſäure auflöslich iſt und vor dem Löthrohre zur Glasperle ſchmilzt, die beym Erkalten polyedriſch wird. [Ein ziemlich umſtändliches und Geſchicklichkeit erforderndes Verfahren, um durch eine anderweitige Löthrohrprobe die Phosphorſäure zu entdekken, giebt Berzelius an (Löthrohr S. 130)]. Salpeterſauers Silber bewirkt einen gelben pulverigen, im Ammoniak auflöslichen Niederſchlag.

c) Vor dem Löthrohre ſchmelzen ſie zur hellen Glasperle.

Abtrennung und quantitative Beſtimmung.

Schon oben iſt zum Theil davon gehandelt worden (I. Bd. S. 542 fg.); die ſicherſte Methode würde indeſſen ohne Zweifel ſeyn, das phosphorſaure Salz durch Zuſatz von ſchwefelſaurer Talkerde und überſchüſſigem kohlenſaurem Ammoniak bey 50facher Verdünnung der Auflöſung als phosphorſaures Talk-Ammoniakſalz niederzuſchlagen, und darnach die Menge der Phosphorſäure zu berechnen (ſ. unten).

100 Theile des ſtark geglühten Salzes ſind meinen Verſuchen zufolge = 64,4 Phosphorſäure; nach Berzelius = 63,35.

208. Kohlenſäure und kohlenſaure Salze.

Die Kohlenſäure findet ſich ſehr häufig in der Natur

im freien Zuſtande vorzüglich in Mineralwaſſern, wo an ſeinem Orte ausführlich von ihrer Erkennung und quant. Beſtimmung die Rede ſeyn wird.

Von kohlenſauren Salzen, die hieher gehören, findet ſich vorzüglich häufig kohlenſaures Natron, ſelten kohlenſaures Ammoniak im Mineralreiche, noch ſeltener kohlenſaures Kali.

a) Sie ſind im Waſſer leicht auflöslich, dagegen im Alkohol unauflöslich.

b) Sie zeigen auf derſelben Stufe der Sättigung durch Kohlenſäure, auf welcher die übrigen angeführten Säuren vollkommene Neutralität mit den Laugenſalzen hervorbringen, alkaliſche Eigenſchaften, indem ſie namentlich das Curcumapapier braun färben, und einen alkaliſchen Geſchmack haben.

c) Sie brauſen im trocknen Zuſtande oder in concentrirter wäſſeriger Löſung mit Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure auf, ohne jedoch einen beſondern Geruch zu verbreiten.

d) Sie trüben das Kalkwaſſer und Barytwaſſer, und machen darin weiße pulverige — flockige Niederſchläge.

e) Die fixen ſind vor dem Löthrohre zu einer Glasperle ſchmelzbar.

Quantitative Beſtimmung des Säuregehalts.

Sie geſchieht auf dieſelbe Weiſe, wie bei den nicht im engern Sinne ſalzigen kohlenſauren Verbindungen, indem man ſie im trockenen pulverigen Zuſtande in Salzſäure oder verdünnte Schwefelſäure trägt, und den durch das Aufbrauſen bewirkten Gewichtsverluſt bemerkt, oder durch Eintragen einer kleinen abgewogenen Quantität in eine graduirte Röhre, in welcher ſich Salzſäure über Queckſilber befin=

det, und Berechnung der Kohlenſäure aus dem Volumen. (vgl. I. Bd. S. 505 fg.)

Eine dritte Methode, wenn kohlenſaure Salze ſich aufgelöſt befinden, iſt die Niederſchlagung durch ſalzſauren Baryt, worauf man den auf dem Filter geſammelten Niederſchlag wohl ausgeſüßt in ſchwacher Rothglühehitze trocknet, in Salzſäure auflöſt, den etwaigen Rückſtand nach vorheriger Ausſüßung in gleicher Hitze trocknet, und vom Gewichte des Ganzen abzieht. Der Reſt wird dann als kohlenſaurer Baryt auf Kohlenſäure berechnet.

100 = 22,34 Kohlenſäure.

Doch dürfen keine andere als ſalzſaure, ſalpeterſaure oder ſchwefelſaure Salze in der Auflöſung zugleich mit vorhanden ſeyn.

209. Hydrothionſäure und hydrothionſaure Salze.

Die Hydrothionſäure oder der geſchwefelte Waſſerſtoff und die hydrothionſauren Salze kommen faſt ausſchließend nur bey der Unterſuchung der Mineralwaſſer in Betracht. Wir verweiſen alſo dahin.

210. Jodſäure (Hydrojodſäure) und jodſaure Salze (hydrojodſaure Salze.)

Was ich in der erſten Auflage vermuthungsweiſe vorausſagte, daß ſich die hydrojodſauren Salze auch in dem Mineralreiche finden würden, hat ſich ſeitdem beſtätigt. Krüger in Roſtock fand die Jodine, ohne Zweifel als hydrojodſaures Salz verhüllt, in der Mutterlauge der Sülzer Salzquellen (Schw. J. VII. 444), in meinem Laboratorium wurde ſie in gleicher Verhüllung in dem Salz-Rückſtande des Oſtſee-Waſſers gefunden (Aquae maris baltici analysis chemica Auct. H. E. v. d. Smissen. Kiliae 1824), auch in der Mutterlauge der

Steinſalze zu Hall in Tyrol ſoll ſie Fuchs gefunden haben. Bey analytiſchen Unterſuchungen von Salzen wird alſo allerdings auf das mögliche Vorkommen von Jodine und Hydrojodſäure ſtete Rückſicht zu nehmen ſeyn.

Die Jodſäure (von den meiſten Chemikern Hydrojodſäure genannt) karakteriſirt ſich im Waſſer aufgelöſt im concentrirten Zuſtande durch ihren erſt ſtechenden, dann zuſammenziehend ſauren Geſchmack, durch ihr Rauchen, wenn ſie ſoviel möglich concentrirt wird, und durch ihren dem Geruch der Salzſäure ſehr ähnlichen Geruch, vorzüglich aber dadurch, daß durch den Zuſatz von Salpeterſäure, oder oxydirter Salzſäure Jodine (das Jod-Superoxyd) daraus abgeſchieden wird, die man durch die blaue oder violette Farbe, welche zugeſetzte Stärke damit giebt, leicht erkennt (vgl. Bd. I. S. 58 und 327). Auch giebt ſie mit ſalpeterſaurem Silberoxyd einen weißen, nicht im Ammoniak auflöslichen, Niederſchlag.

a) Die jodſauren (hydrojodſauren) Salze (ich erinnere hiebey an die Einſchränkung, in welcher ich hier das Wort Salze gebrauche) ſind im Waſſer und Alkohol auflöslich.

b) Mit Salpeterſäure gemiſcht, laſſen ſie Jode fallen, die man auch in höchſt geringer Menge durch den Zuſatz von Stärke erkennt, die davon eine blaue oder violette Farbe annimmt, und eine große Menge von Flüſſigkeit ſo färben kann. Wird die Salpeterſäure im Ueberſchuſſe zugeſetzt, ſo geht die Farbe ins Rothe über.

c) Mit Schwefelſäure und natürlichem Braunſteinoxyd gemiſcht, geben ſie erhitzt einen violetten Dampf.

d) Mit aufgelöſtem neutralem ſalpeterſaurem Silber erzeugen ſie einen gelblich weißen im Ammoniak unauflöslichen, mit Queckſilberoxydſalzen einen ſcharlachrothen, mit Queckſilberoxydulſalzen einen grünlich-gelben, und mit Bleiſalzen einen orangefarbigen Niederſchlag.

e) Stark erhitzt laſſen ſie einen Theil ihrer Säure fahren, welche bey Einwirkung des atmosphäriſchen Sauerſtoffs ſich als Jode verflüchtigt, und verwandeln ſich *leicht* in baſiſche Salze.

f) Vor dem Löthrohre auf dieſelbe Weiſe, wie die ſalzſauren Salze geprüft (ſ. oben), ertheilen ſie der Flamme eine äußerſt ſchöne und glänzendgrüne Farbe. (Berz.)

Quantitative Beſtimmung der Säure.

Am beſten wird die Menge der Jodſäure durch Zerſetzung des aufgelöſten jodſauren Salzes, vermittelſt ſalpeterſauren Queckſilberoxyds beſtimmt.

100 des ſcharf getrockneten Niederſchlages.
= 51,78 Jodſäure (Hydrojodſäure) oder
= 55,9 Jode (Jodeſuperoxyd.)

211. Beſtimmung der Baſen im Allgemeinen.

Die Baſen der Salze werden theils durch Verjagung der Säure, wenn ſich dieſe vollkommen verflüchtigen läßt, und die Baſen ſelbſt fix ſind, für ſich, theils, wo es angeht, in neuen unauflöslichen Verbindungen dargeſtellt, und nach ihrem Gewichte, ſofern die Zuſammenſetzung derſelben durch anderweitige Verſuche bereits erforſcht iſt, beſtimmt. Kann man das Waſſer und die Säure des Salzes mit Genauigkeit beſtimmen, ſo läßt ſich nach Abzug des Gewichts derſelben vom Gewichte des Ganzen bey einfachen Salzen das Gewicht der Baſe berechnen, ohne ſie ſelbſt abzuſcheiden. Von Baſen ſind bis jetzt in den hier zu betrachtenden Salzen gefunden worden: Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Talkerde, Allaunerde. Möglicher Weiſe möchten auch noch Lithon, Baryt, Strontian und Beryllerde in ſolchen Salzen vorkommen.

212. Kaliſalze *).

a) Sie ſind leicht kryſtalliſirbar, enthalten zum Theil kein Kryſtalliſations= aber wohl Verkniſterungswaſſer; wenn ſie Kryſtallwaſſer enthalten, ſo verwittern ſie nicht in trockener Luft.

b) Sie ſind vorzüglich daran erkennbar, daß eine Auflöſung derſelben, welche jedoch nicht weniger als $\frac{1}{400}$ Kali enthalten darf, mit ſalzſaurem Platinoxyd einen gelben feinkörnig kryſtalliniſchen Niederſchlag, und mit überſchüſſiger Weinſteinſäure einen ebenfalls deutlich kryſtalliſirten, durchſichtigweißen, ſich in eckigen Körnern abſetzenden Niederſchlag von ſaurem weinſteinſaurem Kali giebt.

c) Vor dem Löthrohre ſind ſie für ſich ſchmelzbar und geben mit Borax ein klares Glas.

Quantitative Beſtimmung des Kalis.

Am beſten geſchieht ſie durch überſchüſſig zugeſetzte Weinſteinſäure zu einer concentrirten Auflöſung des Salzes.

100 des wohlgetrockneten Weinſteins = 24,88 Kali, doch muß man auf 100 Theile der überſtehenden Flüſſigkeit 1 Theil Weinſtein, der aufgelöſt bleibt, zu der erhaltenen Menge hinzurechnen.

In einzelnen Fällen könnte man es auch vorziehen, das Kali durch ſalzſaures Platin niederzuſchlagen. Die Auflöſung des Salzes muß ſo concentrirt als möglich ſeyn, das erhaltene Doppelſalz darf nicht mit zu vielem Waſſer ausgewaſchen werden, weil es nicht ſo ganz unlöslich iſt. Es darf beym Trocknen keiner höheren Hitze als der Siedhitze unterworfen werden.

100 Theile = 19,5 Kali.

*) Wegen der Karakteriſtik der nachfolgenden Baſen in ihrem reinen Zuſtande verweiſe ich auf den erſten Band, Tabelle I. und II. S. 328.

Iſt die Säure, womit das Kali verbunden iſt, in der Hitze zu verflüchtigen, und kann man die etwa noch neben dem Kali (im Doppelſalze) vorhandenen Baſen abtrennen, ſo kann man auch das Salz in ſaures ſchwefelſaures Kali verwandeln, das im Platintiegel der Rothglühehitze unterworfen wird.

100 Theile des geglühten = 37,05 Kali.

213. Natronſalze.

Sie kommen am häufigſten in der Natur und zwar als ſchwefelſaure, ſalzſaure, boraxſaure und kohlenſaure vor.

a) Sie ſind leicht auflöslich im Waſſer, durch Abkühlen zu kryſtalliſiren, und in großen beſtimmten Kryſtallen darzuſtellen, enthalten mit Ausnahme des ſalzſauren Natrons Kryſtalliſationswaſſer, das ſie an trockener Luft verlieren (verwittern), und dabey in ein weißes Pulver zerfallen — im abſoluten Alkohol ſind ſie dagegen unlöslich.

b) Vor dem Löthrohre ſind ſie leicht ſchmelzbar zum vollkommen klaren Glaſe.

c) Der Mangel an den poſitiven Kennzeichen für die andern Baſen deutet dann auf das Daſeyn von Natron, das für ſich unmittelbar durch kein Reagens zu erkennen iſt.

Quantitative Beſtimmung.

Die Menge des Natron wird am ſicherſten durch Austreibung der Säure, mit welchem daſſelbe verbunden war, wenn ſie flüchtig iſt, vermittelſt der Schwefelſäure im Platintiegel, unter Anwendung von Wärme beſtimmt. Salzſäure, Salpeterſäure, Kohlenſäure, Flußſäure, Jodſäure werden dadurch verflüchtigt, feuerbeſtändige Säuren, wie Phosphorſäure und Boraxſäure können dann durch ſehr ſtarken Weingeiſt ausgewaſchen werden, und nach der Menge des zurückbleibenden geglühten ſchwefelſauren Natrons wird die Menge des letztern beſtimmt.

100 = 43,82 Natron.

214. Lithonſalze.

In eigentlichen Salzen hat man bis jetzt; wie ſchon bemerkt, das Lithon noch nicht entdeckt.

a) Das Lithon hat ſchon mehr Neigung, ſchwer auflösliche Salze mit den Säuren zu bilden, und nähert ſich darin mehr ſchon dem Baryt, Strontian und Kalk. Namentlich ſind das kohlenſaure und phosphorſaure Lithon ſchon ſchwerer auflöslich. — Doch ſind einige derſelben auch zerfließlich.

b) Auf einem Platinblech, mit kohlenſaurem Natron zuſammengeſchmolzen, bewirken die Lithonſalze eine gelbe Färbung des Platins um die Glasperle. (vgl. auch was bereits im erſten Bande S. 475 fg. über die Lithonſalze ſich findet.)

Quantitative Beſtimmung.

Die beſte Methode würde auch hier ſeyn, ein einfaches Lithonſalz in ein ſchwefelſaures zu verwandeln, und ganz ſo, wie bey den Natronſalzen, zu verfahren.

Nach Gmelins neueſten Beſtimmungen *) ſind
100 = 27,99 Lithon.

215. Ammoniakſalze.

a) Sie haben gewöhnlich einen auffallend ſcharfen Geſchmack, ſind im Waſſer leicht auflöslich, jedoch nicht zerfließlich, zum Theil auch im Alkohol auflöslich.

b) Beym Zuſammenreiben mit ätzendem Kali oder Kalk verbreitet ſich von ihnen aus jener eigenthümliche Geruch nach Ammoniak; in dieſen Dunſt gehaltenes feuchtes Curcumapapier wird braun, und um einen Glasſtab, welcher in Salzſäure oder conc. Eſſigſäure eingetaucht geweſen, ſammeln ſich ſehr dichte weiße Nebel.

*) Schw. Journal XXX. S. 172.

c) Sie laſſen ſich entweder gänzlich ohne Rückſtand in einer Hitze, welche zum Theil die Siedhitze des Waſſers und auf keinen Fall ſchwache Rothglühehitze nicht zu überſteigen braucht, verflüchtigen, wenn die Säure, mit welcher das Ammoniak verbunden iſt, ſelbſt flüchtig iſt, und zwar unzerſetzt, und legen ſich an darüber gehaltene kalte Metallplatten als weißer Rauch an, oder zerſetzt, und gänzlich in gasförmige Produkte aufgelöſt (ſalpeterſaurer Ammoniak), oder das Ammoniak entweicht allein mit ſeinen eigenthümlichen Karakteren und die fixe Säure bleibt frei zurück.

Quantitative Beſtimmung.

Man beſtimmt die Menge des Ammoniaks am genaueſten durch Austreibung vermittelſt des Kalkhydrats, von dem man das doppelte Gewicht des zu zerlegenden Salzes nimmt, indem man das übergehende Ammoniak durch das in einer woulfiſchen Flaſche vorgeſchlagene Waſſer abſorbiren läßt. Bey hinlänglicher Menge des übergegangenen Ammoniaks kann man dieſelbe nach genau beſtimmtem ſpecifiſchen Gewichte der erhaltenen ammoniakaliſchen Flüſſigkeit aus ihrem Gewichte, der im erſten Bande (S. 167 und 168) mitgetheilten Tabelle gemäß, berechnen; iſt die Menge zu klein, um das ſpecifiſche Gewicht des Waſſers merklich zu ändern, ſo muß man ſich der für die Beſtimmung kleiner Mengen durch Sauſſure vorgeſchlagenen Methode bedienen (I. Bd. S. 41). Im erſten Falle kann eine Vermehrung der Waſſermenge durch das mitübergegangene Kryſtalliſationswaſſer oder das Waſſer des Kalkhydrats keine Unrichtigkeit machen.

216. Kalkſalze: Salzſaurer und ſalpeterſaurer Kalk gehören allein hieher.

a) Sie ſind bitter von Geſchmack, zerfließlich an der Luft, und im Alkohol auflöslich.

b) Bey 50000facher Verdünnung bewirkt kleeſaures Kali noch eine merkliche weiße Trübung, bis zur 5000facher Verdünnung werden ſie auch noch durch kohlenſäuerliches Kali oder Natron beym Aufkochen getrübt — aus ihrer concentrirten Auflöſung ſchlägt Schwefelſäure weiße Spießchen nieder, die aber ſchon bey 200facher Verdünnung erſt nach einiger Zeit erſcheinen.

c) Mit Phosphorſalzen ſchmelzen ſie vor dem Löthrohre zu einem klaren Gläſe.

Quantitative Beſtimmung des Kalks.

Sie geſchieht entweder durch Niederſchlagung vermittelſt des kleeſauren Kalis, oder durch Verwandlung vermittelſt Schwefelſäure in Gyps durch längere Zeit fortgeſetztes Glühen im Platintiegel nach der ſchon oben (I. S. 508 fg.) angegebenen Methode.

217. Talkſalze.

Sie kommen häufig in der Natur vor, beſonders die ſchwefelſaure Talkerde, aber auch die ſalzſaure; ſeltener die ſalpeterſaure Talkerde.

a) Sie ſind auffallend bitter von Geſchmack, theils luftbeſtändig, theils zerfließlich; letztere auch im Alkohol auflöslich.

b) Aetzkalilauge bringt einen weißen Niederſchlag hervor, ohne ihn wieder aufzulöſen — Kalkwaſſer bewirkt gleichfalls einen lockern flockigen, ſich nur langſam zu Boden ſetzenden Niederſchlag — kohlenſaures Ammoniak bewirkt ſchon bey 50facher Verdünnung im erſten Augenblicke keine Trübung.

c) Das empfindlichſte Reagens für die Talkerde iſt die Phosphorſäure, in Verbindung mit kohlenſaurem Am=

moniak — oder das phosphorſaure Natron, eben damit verbunden (ſ. Mineralwaſſer), für welches die Gränze der noch merklichen Trübung erſt die 50000fache Verdünnung iſt.

d) Mit Phosphorſalz vor dem Löthrohre ſchmelzen ſie zu einem klaren Glaſe, das mit Talkerde geſättigt unter dem Abkühlen milchweiß wird. Vorzüglich karakteriſtiſch iſt aber die ſchöne fleiſchrothe Farbe, wenn zu dem trockenen Salze ein Tropfen ſalpeterſaurer Kobaltauflöſung hinzugeſetzt und lange geblaſen wird, die nach dem Abkühlen ſehr deutlich erkennbar iſt. (Berz.)

Quantitative Beſtimmung der Talkerde.

Iſt die Talkerde mit einer andern Säure als mit Schwefelſäure vereinigt, ſo kann man das Salz durch dieſe zerſetzen, die abgeſchiedene Säure, wenn ſie nicht verflüchtigt würde, mit Alkohol wegſchaffen, und in der Glühehitze in ſchwefelſaure Talkerde verwandeln. Für alle Fälle paßt aber die Phosphorſäure mit Ammoniak (ſ. Mineralwaſſer).

100 Theile des geglühten phosphorſauren Talk-Ammoniakſalzes = 38 Talkerde.

218. Thonſalze.

Die Thonerde kömmt am häufigſten mit Schwefelſäure verbunden vor — aber auch wohl mit Salzſäure und Salpeterſäure.

a) Sie ſchmecken ſüßlich zuſammenziehend, röthen, wenn ſie nicht baſiſch ſind, das Lackmuspapier; die einfachen ſind ſchwer kryſtalliſirbar.

b) Sie werden durch Aetzammoniak flockig niedergeſchlagen, und erwärmte Aetzkalilauge löſt den Niederſchlag vollkommen wieder auf, auch durch kohlenſaures Ammoniak werden ſie unter Entbindung von Kohlenſäure, welche ſich nicht mit der Thonerde verbindet,

weiß gefällt — werden nicht durch hydrothionſaure und eiſenblauſaure Salze gefällt.

c) Die Brühen von Cochenille und Krapp fällen die Thonſalze unter der Geſtalt eines feinen rothen Abſatzes (Lack).

d) In der Hitze laſſen ſie ihre Säure größtentheils fahren — in nicht zu großer Menge zugeſetzt geben ſie vor dem Löthrohre mit Borax und Phosphorſalz ein klares Glas — mit einem Tropfen ſalpeterſaurer Kobaltauflöſung geben ſie nach ſtarkem Blaſen eine ſchöne blaue Farbe *).

Quantitative Beſtimmung der Thonerde.

Man kann ſich des Aetz-Ammoniaks bedienen, das die Thonerde vollſtändig ausſcheidet, die alsdann einer ſtarken Weißglühehitze unterworfen wird.

219. Baryt-, Strontian-, Beryll-, Ytter, Zirkon- und Thorineſalze.

Dieſe Baſen ſind, mit Säuren zu Salzen im engern Sinne verbunden, bis jetzt in der Natur nicht entdeckt worden.

Bey gehöriger Berückſichtigung der oben von ihnen angegebenen Karaktere können ſie inzwiſchen dem Analytiker nicht wohl entgehen.

a) Auf Baryt kann man mit Sicherheit ſchließen, wenn in einer ſehr verdünnten Auflöſung Schwefelſäure einen Niederſchlag bewirkt, der auch in concentrirter Salpeterſäure unauflöslich iſt.

b) Auf Strontian, wenn nach etwa vorgängiger Abſcheidung von Metalloxyden durch hydrothionſaures

*) Berzelius hat dieſes unterſcheidende Kennzeichen der Talkerde und Thonerde zwar nicht für die hier in Betracht kommenden Salze ausdrücklich ausgeſprochen — es gilt aber gleichfalls für dieſe.

Ammoniak in einer auch 1000fach verdünnten Auflöſung ſchwefelſaures Natron einen in Salpeterſäure unauflöslichen weißen Niederſchlag bewirkt, und das trockene Salz mit Alkohol von 812—820 ſpec. Gewicht digerirt demſelben die Eigenſchaft ertheilt, wenigſtens am Ende mit ſchön purpurrother Flamme zu brennen.

c) Auf Beryllerde, wenn der Geſchmack rein ſüß iſt, wenn kohlenſaures Ammoniak einen Niederſchlag bewirkt, der in einem Ueberſchuſſe deſſelben ſich wieder auflöſt, ohne der Auflöſung die geringſte Farbe zu ertheilen.

d) Auf Zirkonerde, wenn der durch kohlenſaures Natron bewirkte Niederſchlag ſich durch Hülfe der Wärme wieder darin auflöſt, ohne bey der Abkühlung ſich gallertartig auszuſcheiden, und die in der Kälte bewirkte Auflöſung des durch Ammoniak bewirkten Niederſchlags in Salzſäure beym Erhitzen trübe wird.

e) Auf Yttererde, wenn der durch kohlenſaures Ammoniak bewirkte in einem Ueberſchuß des Fällungsmittels ſich wieder auflöſende Niederſchlag durch den Zuſatz auch von einem Ueberſchuſſe von Kleeſäure als ein weißes Pulver (kleeſaure Yttererde) gefällt wird.

f) Auf Thorine, wenn der Geſchmack rein zuſammenziehend iſt, und die Auflöſung des durch Ammoniak bewirkten Niederſchlags in Salzſäure beym Kochen ſich trübt, und einen gallertartigen Niederſchlag giebt.

Die quantitative Beſtimmung geſchieht nach den Regeln, die ſchon im erſten Bande für jede dieſer Baſen an dem gehörigen Orte angegeben ſind, indem ſie daſelbſt aus künſtlich bereiteten Salzauflöſungen auszuſcheiden waren.

220. Neutrale, ſaure und baſiſche Salze.

Die genaue Zerlegung der Salze und die auf die

angezeigte Weiſe ausgemittelte Menge ihrer Baſe und Säure giebt ſchon an ſich nach der Proportionenlehre hinlängliche Auskunft über den Zuſtand der Sättigung der Salze. Baſiſche Salze, welche in dieſer Klaſſe vorkommen könnten, ſind nur ſolche, welche eines von den vier eigentlichen Laugenſalzen zur Grundlage haben, da die übrigen Baſen, wenn ſie im Ueberſchuſſe vorhanden ſind, ſchwer auflösliche und nicht zu den Salzen im engern Sinne gehörige Verbindungen geben.

Wenn man die baſiſche Natur nach der alkaliſchen Reaktion der Salze auf die Pflanzenpigmente beſtimmt, ſo würden die gewöhnlichen kohlenſauren Alkalien als baſiſche Salze betrachtet werden müſſen, ſofern ſie wirklich auf die Pigmente nach Art der reinen Alkalien wirken, und auch einen merklichen alkaliſchen Geſchmack haben, indeſſen ſtehen auch dieſe kohlenſaure Salze, nach Verhältniß ihrer Beſtandtheile beurtheilt, auf derſelben Stufe der Zuſammenſetzung wie andere wirklich neutrale Verbindungen, wie vorzüglich daraus erhellt, daß ſie andere auch nach dem von der Reaktion auf die Pflanzenpigmente hergenommenen Kriterium wirklich neutrale Verbindungen ohne Veränderung der Neutralität zerſetzen.

Saure Salze erkennt man, neben dem ſauren Geſchmack, an der Röthung des Lackmuspapiers, doch iſt dieſe nicht für alle Salze ein ſicheres Kennzeichen für ein Uebergewicht an Säure, indem die Salze der Thonerde, Zirkonerde, Yttererde und Thorine darin ſchon Aehnlichkeit mit den eigentlichen Metallſalzen haben, daß jene Baſen, wenn ſie auch mit Rückſicht auf die Aequivalente oder Atome in demſelben Verhältniſſe mit einer Säure verbunden ſind, in welchem eine andere ſtärkere Baſis dieſe vollkommen abſtumpft oder neutraliſirt, den ſauren Karakter doch nicht vollkommen zu vertilgen im Stande ſind.

Legen wir die von uns oben nach Berzelius angenommenen Äquivalent-Zahlen für die Oxyde und Säuren zum Grunde, und berechnen darnach die relative Menge der Antheile von der Baſe und von der Säure, ſo ſind diejenigen Salze als neutral zu betrachten, in welchen die Antheile (Atome) der Säure ſo viel betragen als die Antheile (Atome) Sauerſtoff in der Baſe, diejenigen als baſiſch, in welchen die Antheile Säure weniger, endlich diejenigen als ſauer, in welchen dieſe Antheile Säure mehr betragen. Nach der Anſicht anderer Schriftſteller, welche andere Aequivalentzahlen zum Grunde legen, beſtehen die neutralen Salze aus gleichen Antheilen Säure und Baſe, die ſauren aus mehr als einem Antheil (gewöhnlich zweyen) Säure gegen einen Antheil der Baſe, die baſiſchen aus mehr als einem Antheil Baſe gegen einen Antheil Säure.

221. Doppelſalze.

Bisweilen kommen zwey Salze mit einander verbunden in der Natur vor, und bilden ein ſogenanntes Doppelſalz. Dieſen Namen verdient indeſſen nur ein ſolches Salz, in welchem die beyden Salze in beſtimmten unveränderlichen Verhältniſſen mit einander vereinigt ſind, und das Salz dieſer innigen Vereinigung ſeine ganz eigenthümlichen phyſiſchen und chemiſchen Eigenſchaften verdankt. Wo bloßes wiederholtes Kryſtalliſiren hinreicht, die Salze von einander zu trennen, oder auch die Anwendung eines bloßen Löſungsmittels das eine darin allein auflösliche Salz von dem andern abzutrennen vermag (wie man z. B. durch Alkohol den ſalzſauren Kalk vom Kochſalze abtrennt), da iſt ein zuſammengeſetztes Salz nicht im engern Sinne als ein Doppelſalz zu betrachten, ſondern als ein zufälliges Gemenge zweyer Salze, in welchem das Verhältniß der Salze nach Ver-

ſchiedenheit der Umſtände ſehr mannichfaltig ſeyn kann. Höchſt ſelten kommen überhaupt die feſten Salze in der Natur ganz einfach und rein vor, da ſie gewöhnlich aus Auflöſungen ſich abgeſchieden haben, in welchen mehrere Salze mit einander verbunden waren — in dieſem Falle hat die analytiſche Chemie zwar auch die Mengung der Salze zu beſtimmen, aber ſolche Gemenge können dann nicht in dem Syſteme ſo wenig dem rein mineralogiſchen als chemiſchen, als eigenthümliche ſelbſtſtändige Zuſammenſetzungen — als beſondere Arten — aufgeführt werden.

222. Die wahren Doppelſalze haben gewöhnlich eine zweyfache Baſis bey einfacher Säure; von einem wahren Doppelſalz (im engern Sinne) mit einfacher Baſis und zweyfacher Säure iſt bis jetzt kein Beyſpiel in der Natur bekannt geworden, wenn gleich die Kunſt dergleichen darſtellen kann.

Was die Beſtimmung des Kryſtalliſationswaſſers und der Säure betrifft, ſo gelten die oben angegebenen Regeln. Um die Baſen von einander zu trennen, wählt man ein Fällungsmittel, wodurch die eine Baſis abgetrennt und für ſich oder in einer unauflöslichen Verbindung dargeſtellt wird. Das Ammoniak läßt ſich entweder durch eine ſtärkere Baſis austreiben, oder allein verflüchtigen, wenn die Säure ſelbſt fix iſt. Von ſolchen eigentlichen Doppelſalzen hat man bis jetzt in der Natur nur gefunden:

1) den natürlichen Alaun aus ſchwefelſaurem Kali und ſchwefelſaurer Thonerde, theils für ſich kryſtalliſirt, theils in fremdes Geſtein innigſt eingemengt, im ſogenannten Allaunſtein;

2) den Ammoniak-Allaun von Tſchermig in Böhmen aus ſchwefelſaurer Thonerde und ſchwefelſaurem Ammoniak;

3) den Glauberit oder die innige Verbindung von ſchwefelſaurem Natron und ſchwefelſaurem Kalk.

Die Trennung der Thonerde vom Kali hat keine Schwierigkeit, indem man erſtere durch ätzendes Ammoniak ſowohl als kohlenſaures Ammoniak abtrennen kann; doch iſt dieſer Niederſchlag noch nicht als reines Alaunerdehydrat zu betrachten, ſondern er hält noch einen Antheil Schwefelſäure, und ſelbſt, wie es ſcheint, Kali zurück; man muß ihn alſo von neuem in Salzſäure auflöſen, und die Auflöſung abdampfen, wo in der Kälte der noch übrige Alaun herauskryſtalliſirt, den man von dem Gewichte der ganzen analyſirten Menge abzieht. Aus der übrigen Flüſſigkeit wird dann die Alaunerde durch Ammoniak gefällt, und geglüht. Die von der erſten Niederſchlagung rückſtändige Auflöſung wird abgeraucht, und im Platintiegel der Rothglühehitze unterworfen, ſo lange noch etwas entweicht. Der Rückſtand iſt dann ſchwefelſaures Kali, das man an ſeinen karakteriſtiſchen Eigenſchaften erkennt. Käme wirklich ein Magneſia-Alaun vor, wofür man fälſchlich den Ammoniak-Alaun von Tſchermig gehalten hat (ſ. u.), ſo zerlegt man ihn gleichfalls durch Aetzammoniak, und behandelt den Niederſchlag mit Aetzkalilauge, um die Thonerde aufzulöſen, die man dann auf die im erſten Bande (S. 427.) angegebene Weiſe für ſich darſtellt. Was ſich nicht in der Aetzlauge aufgelöſt hat, wird in Schwefelſäure aufgelöſt, abgeraucht und geglüht, und ferner unterſucht, ob es ſich als reines Bitterſalz verhält. Die von der Niederſchlagung der Erden rückſtändige Auflöſung muß dann auf die oben angegebene Weiſe noch auf ſchwefelſaures Kali unterſucht werden. Doch könnte in dieſem Falle auch leicht ein Antheil Talkerde zurückgeblieben ſeyn, weßwegen man die Auflöſung erſt durch Phosphorſäure und Ammoniak darauf prüfen, und wenn noch ein Theil

vorhanden iſt, dadurch abſcheiden muß. Die alsdann abgerauchte und im Platintiegel, jedoch nicht bis zum Glühen, erhitzte Auflöſung wird dann ſchwefelſaures Kali, wenn es vorhanden war, als Rückſtand geben, nachdem man die etwa überſchüſſig zugeſetzte Phosphorſäure durch Alkohol weggenommen hat. Man könnte auch nach Abtrennung der Thonerde und Talkerde durch Ammoniak die rückſtändige Flüſſigkeit abrauchen und ſtark glühen, den Rückſtand dann durch die bekannten Reagentien auf Talkerde und Kali prüfen, und, wenn ſie beyde vorhanden ſind, erſtere durch kohlenſäuerliches Kali kochend niederſchlagen, glühen, daraus die Menge der ſchwefelſ. Talkerde im trockenen Zuſtande berechnen, und nach Abzug ihres Gewichts vom Gewichte des ganzen Rückſtandes die Menge des ſchwefelſauren Kalis beſtimmen. Auf etwanigen Gehalt an Ammoniak prüft man den natürlichen ſowohl als künſtlichen Alaun am beſten durch Zuſammenreiben mit Kalkhydrat, und gelindes Erhitzen über der Weingeiſtlampe in einer unten zugeſchmolzenen Glasröhre, in deren oberes Ende man befeuchtetes Curcumapapier gebracht hat. Die Menge deſſelben wird auf die oben angegebene Weiſe beſtimmt. Der Kalk wird am beſten durch kleeſaures Kali getrennt, und nach der Menge des kleeſauren Kalks berechnet. Seine Menge und die des Kryſtalliſationswaſſers und der Schwefelſäure vom Gewichte des Ganzen abgezogen, giebt dann die Menge des Natron (im Glauberit).

223. Mehrfache Salze.

Noch ſeltener kommen mineralogiſch einfache Verbindungen von mehr als zwey Salzen vor, welche man mehrfache Salze nennen kann. Auch bey ihnen muß, wenn ſie nicht als bloße Gemenge verſchiedener Salze betrachtet werden ſollen, innige, durch wahre Affinität beſtimmte Verbindung der Salze nach conſtanten Ver-

hältniſſen ſtatt finden. Stromeyer hat die Analyſe eines ſolchen Salzes, das er eben wegen der Mehrheit der einfachen Salze, die in ſeine Zuſammenſetzung eingehen, Polyhalit genannt hat, bekannt gemacht. Doch könnte man die eigentliche Mehrfachheit dieſes Salzes nach unſern aufgeſtellten Grundſätzen noch in Zweifel ziehen, da der ſchwefelſaure Kalk, den Stromeyer unter den Beſtandtheilen deſſelben aufzählt, durch bloße Kryſtalliſation von den beyden andern Salzen, nehmlich dem ſchwefelſauren Kali und der ſchwefelſauren Talkerde, die unſtreitig ein wahres Doppelſalz bildeten, abgetrennt werden konnte. Wenn daher dieſes mehrfache Salz im chemiſchen Syſteme ſich nicht behaupten möchte, ſo bildet der Polyhalit doch im mineralogiſchen Syſteme eine eigene Art. Die Zerlegung der mehrfachen Salze geſchieht übrigens ganz nach denſelben Regeln, wie die der Doppelſalze.

224. Gemenge von Salzen.

Die eigentlichen Salzgemenge, wie ſie gewöhnlich in der Natur vorkommen, können wie die Doppelſalze oder mehrfachen Salze analyſirt werden, nur daß man ſie dann nicht als eigentliche, innige chemiſche Verbindungen unter einander betrachten kann, da ſie vielmehr gleichſam nur wechſelſeitig in einander gelöſt, vielleicht auch nur höchſt fein unter einander gemengt ſind. Eben darum werden ſie als bloße Gemenge betrachtet, weil die einzelnen Salze, aus denen ſie beſtehen, ſchon durch öfteres vorſichtiges Umkryſtalliſiren von einander getrennt werden können. In ſolchen Fällen iſt auch der Alkohol ein paſſendes Zerlegungsmittel, wenn die Gemenge aus Salzen beſtehen, wovon die einen im Alkohol löslich, die andern unlöslich ſind. Als zufällige Beymiſchungen zu den Salzen, welche wir hier zu betrachten haben, und alſo gleichſam als Verunreinigungen können auch wohl kleine Antheile von Metallſalzen, Metalloxyden, von Subſtan-

zen, welche zur Klaſſe der Stein- und Erdarten gehören, endlich ſelbſt brennliche Stoffe und Materien, die aus dem organiſchen Reiche ihren Urſprung haben, vorkommen. Wenn dergleichen Materien in den Auflöſungen, aus welchen die Salze ſich ausſchieden, ſchwebend beſtanden, ſo mengen ſie ſich mit der Mutterlauge zwiſchen die kleinern Aggregattheile des Salzes ein; waren ſie ſelbſt aufgelöſt, ſo kryſtalliſiren ſie mit den Salzen zugleich heraus. Bey Wiederauflöſung und Umkryſtalliſirung der Salze bleiben ſie, wenn ſie mechaniſch eingemengt waren, gewöhnlich unaufgelöſt zurück. Sind ſie dagegen auflöslich im Waſſer, ſo muß das Verhältniß ihrer Beſtandtheile weiter nach den vorgetragenen Regeln ausgemittelt werden. Färbende Stoffe brennlicher Art, wohin auch diejenigen gehören, welche aus dem organiſchen Reiche ihren Urſprung haben, werden durch eine gelinde Calcination des Salzes zerſtört, und eben dadurch erkannt. Wie ihre Menge zu beſtimmen iſt, wenn ſie überhaupt in Betracht kömmt, darüber wird in der Anleitung zur Analyſe der Mineralwaſſer noch die Rede ſeyn.

225. Salze können auch in andern Foſſilien, namentlich in Stein- und Erdarten, auch in brennbaren Foſſilien eingemengt vorkommen, ohne zu ihrer chemiſchen Conſtitution zu gehören, bloß als zufällige Fremdlinge. So hat Davy in ſeinen Verſuchen mit ſehr wirkſamen Trogapparaten ſelbſt aus den härteſten Steinen Spuren von Kochſalz erhalten *). Man überzeugt ſich davon, wenn man durch bloßes Auskochen ſolcher fein pulveriſirter Foſſilien mit Waſſer den ſalzigen Beſtandtheil ihnen entziehen kann, ohne daß die Subſtanz in ihrer eigentlichen Miſchung verändert wird. So fand z. B. Klaproth im ſchuppigen Muriacit etwas über

*) Journ. d. Ph. und Ch. v. Gehlen. V. S. 1 ff.

1 Procent Kochſalz, das nicht zu ſeiner eigentlichen Subſtanz gehört. Die weitere Natur eines ſo ausgezogenen Salzes wird nach den angegebenen Regeln beſtimmt.

Beyſpiele als Belege.

226. Einfache Salze. Chemiſche Unterſuchung des ſtrahligen Natron.

Es kömmt aus Sukena, zwey Tagreiſen von Fezzan. Das von Klaproth zu ſeinen Verſuchen angewendete bildete eine kryſtalliniſche Rinde von der Dicke eines Drittel bis halben Zolls, aus aufrechtſtehenden parallelen Tafeln von blättrigſtrahligem Gefüge zuſammengehäuft.

A. a. Zweihundert Gran deſſelben in reinen und von den, der untern Fläche anhängenden Sandkörnern befreiten, Stücken wurden in Waſſer aufgelöſt, und auf einer ins Gleichgewicht gebrachten Wagſchale mit Salpeterſäure neutraliſirt. Das Gewicht der ausgetriebenen Kohlenſäure fand ſich 76 Gran.

Die neutraliſirte Flüſſigkeit, mit aufgelöſtem ſalpeterſ. Baryt verſetzt, trübte ſich und ſetzte 8 Gran ſchwefelſauren Baryt ab. Da aber die dadurch angezeigte Schwefelſäure in neutraler Verbindung angenommen werden muß, ſo kommen dafür 5 Gr. ausgetrocknetes ſchwefelſaures Natron in Rechnung (eigentlich 4, 9). Die davon befreite Auflöſung wurde hierauf mit aufgelöſtem ſalpeterſaurem Silber geprüft; wovon ſie aber nur ein ſo ſchwach opaliſirendes Anſehen erhielt, daß die dadurch angezeigte geringe Menge von Salzſäure nicht in Betracht zu ziehen war.

Die Auflöſung lieferte ſalpeterſaures Natron in gewöhnlichen rhomboidaliſchen Kryſtallen.

B. Zweihundert Gran deſſelben Natron in ganzen Stücken wurden im ſilbernen Tiegel mäßig durchgeglühet.

Die Kryſtalle kamen mattweiß aus dem Feuer zurück, hatten aber ſonſt keine Geſtaltsveränderung erlitten. Das Gewicht aber fand ſich um 62 Gran vermindert.

Die 138 Gran, welche nach dem Glühen übrig geblieben, wurden hierauf auf der Wagſchale mit verdünnter Salpeterſäure neutraliſirt, wobei noch ein Verluſt von 59 Gr. erfolgte. Der ſämmtliche Verluſt beſtand alſo in 121 Gr. Da nun aber der Gehalt an Kohlenſäure in 200 Gewichtstheilen des ungeglühten Natron 76 beträgt:, ſo folgt daraus, daß bei dem Glühen nebſt dem Waſſergehalte zugleich auch 27 Gr. Kohlenſäure entwichen ſind. Dieſe, von den durchs Glühen verloren gegangenen 62 Gr. abgezogen, beſtimmen den wahren Gehalt an Kryſtallwaſſer auf 45 in 200.

Dieſem zufolge beſteht das ſtrahlige Natron aus:

Kryſtallwaſſer	—	—	22,50
Kohlenſäure	—	—	38 —
Reines Natron	—	—	37 —
Schwefelſaures Natron			2,5
			100

Vergleichen wir hiemit das Miſchungsverhältniß des gewöhnlichen kohlenſ. Natrons in friſchbereiteten Kryſtallen, welches iſt:

				(ganz genau)
Natron	—	22	—	21,77
Kohlenſäure		16	—	15,33
Kryſtallwaſſer		62	—	62,90
		100		100

ſo findet ſich eine auffallende Verſchiedenheit in Rückſicht des Gewichts der Kohlenſäure; denn anſtatt daß das gewöhnliche Verhältniß der Kohlenſäure gegen 100 Natron höchſtens 73 iſt, ſo beträgt es in dieſem tripolitaniſchen Natron beinahe 103; alſo 30 mehr als in jenem.

Von dieſer vollſtändigern Sättigung mit der Kohlenſäure rührt nun deſſen Fähigkeit her, der Verwitterung zu widerſtehen.

Ein durch künſtliche Behandlung mit Kohlenſäure vollſtändig geſättigtes Natron nähert ſich zum Theil ſchon im Aeußern ſowohl durch die blättrige Geſtalt ſeiner Kryſtalle, als auch durch die dadurch erlangte größere Fähigkeit, dem Verwittern zu widerſtehen, jenem natürlichen (Beyträge III. 83).

Nach der Proportionenlehre würde ſich keine rechte Formel für dieſes ſtrahlige Natron finden, da es weder ein Carbonas noch Bicarbonas iſt; doch könnte man es füglich als ein Sesqui-Carbonas *), oder als eine Verbindung von 2 Antheilen Bicarbonas natricus mit einem Antheile Carbonas betrachten. Das ſchwefelſaure Natron kann füglich bey ſeiner kleinen Menge als zufällig eingemengt betrachtet werden.

II. Chemiſche Unterſuchung des natürlichen Salmiaks.

Der in den Riſſen und Höhlungen der erkalteten obern Lavaſchichten verdichtete veſuviſche Salmiak war der Gegenſtand der Unterſuchung. Er erſcheint theils rein, theils gelb gefärbt, und iſt meiſtens in deutlichen, etwas geſchobenen vierſeitigen Säulen kryſtalliſirt, welche ſtark glänzend und durchſichtig ſind. —

A. a. 300 Gran weißer kryſtalliniſcher Salmiak wurden in eine Retorte eingelegt, und bei gehörigem

*) Als ſolches berechnet, müßte es eigentlich beſtehen aus:

Natron	38,0
Kohlenſäure	40,1
Kryſtallwaſſer	21,0
	100.

Feuer ſublimirt. Der erhaltene Salmiak wurde in Waſſer aufgelöſt, mit einigen Tropfen Salzſäure überſättigt, und mit aufgelöſtem ſalzſaurem Baryt verſetzt. Die Miſchung blieb klar und ungetrübt, welches zum Beweis diente, daß das Sublimat reines ſalzſaures Ammonium ſey.

b) Der Rückſtand aus der Retorte, der noch etwas Salmiak enthielt, wurde in Waſſer aufgelöſt, durchs Filter von einer grauen ſandigen Erde, welche von einigen, dem Salmiak anhängenden, Lavabrocken herrührte, und $3\frac{1}{2}$ Gr. betrug, befreit, wieder zur Trockne abgeraucht, und bis zum Glühen erhitzt. Es blieben $1\frac{1}{2}$ Gr. ſalzſaures Natron zurück.

In einer anderweitigen weniger regulär kryſtalliſirten Abänderung wurde das beigemengte Meerſalz in einem etwas ſtärkern Verhältniſſe angetroffen.

Die Abweſenheit einer dabei vermutheten Schwefelſäure iſt um ſo mehr bemerkenswerth, da der Erzeugungsproceß dieſes Salmiaks in einer mit ſchwefelſauren Ausdünſtungen angeſchwängerten Atmosphäre vorgeht. (Beiträge III. 89).

Doppelſalze.

III. 227. Unterſuchung des natürlichen Alauns von Miſeno. (Klapr. Beyträge I. 311).

Der in der Höhle von Miſeno unweit Neapel ausgewitterte natürliche Alaun erſcheint nicht in ſeiner eigenthümlichen octaedriſchen Form, ſondern nur in kleinen abgeſonderten, rundlichen Zuſammenhäufungen ſehr zarter und kurzer Fäſerchen, von weißer Farbe und ſeidenartigem Glanze, zum Theil mit kleinen kryſtalliniſchen Körnern untermengt.

a) Eintauſend Gran dieſes natürlichen Alauns, in

10 Unzen kochenden Waſſers aufgelöſet, hinterließen im Seihepapiere eine gelblichgrüne Erde, am Gewichte 120 Gran.

b) Die klare Auflöſung zur Kryſtalliſation abgedampft, gab für ſich allein, ohne das Anſchießen durch hinzugeſetztes Pflanzenalkali zu befördern, nach und nach 470 Gr. reinen und klaren Alaun in octaedriſchen Kryſtallen. Zugleich hatte ſich auch Selenit angefunden, deſſen Menge 25 Gr. betrug.

c) Dieſe 470 Gr. Alaunkryſtalle wurden in Waſſer aufgelöſet, und kochend mit kohlengeſäuerter Kalkerde zerſetzt. Nach Abſcheidung des dadurch entſtandenen Gypſes wurde die übrige Flüſſigkeit, nebſt dem Ausſüßwaſſer, durch Abdampfen in die Enge gebracht, und der dabey noch gefundene Selenit hinweggeſchafft. Sie lieferte 27 Gr. ſchwefelſaures Gewächsalkali.

d) Die übrige Auflöſung des rohen Alauns, welche für ſich weiter keinen feſten Alaun gab, verdickte ſich durch ferneres Abdampfen, als ein unvollſtändiger Alaun, zu einer grauweißen ſchmierigen Maſſe, welche im gegenwärtigen Falle als eine wahre Bergbutter gelten könnte. Mit Waſſer übergoſſen, zergieng ſie zu einer etwas trüben Auflöſung, und gab, nachdem ſie mit einem kleinen Antheile Pflanzenalkali verſetzt worden, noch 290 Gran feſte Alaunkryſtalle.

e) Jenen in 120 Gr. beſtehenden erdigen Rückſtand a) kochte ich mit mildem Pflanzenalkali und Waſſer, die filtrirte Flüſſigkeit überſättigte ich mit Salzſäure und verſetzte ſie mit ſalzſaurer Schwererde, wobei ſchwefelſaure Schwererde niederfiel.

f) Den mit Alkali gekochten Rückſtand übergoß ich jetzt mit Salzſäure. Nachdem dieſe durchs Filtrum wieder abgeſchieden worden, ſättigte ich ſie mit mildem

Weinſteinalkali, wodurch 11 Gr. einer gelblichen Erde gefället wurden. Bey näherer Prüfung fand ich, daß ſolche in 2 Gran Eiſenkalk und 9 Gr. milder Kalkerde beſtand; welche letztere in Verbindung mit jener durch die ſalzſaure Schwererde angezeigten Schwefelſäure e) 15 Gr. Selenit betragen.

g) Der dem Angriff der Salzſäure widerſtehende letzte Reſt beſtand in 92 Gran einer grünlichgrauen, magern und rauh anzufühlenden ſandigen Erde.

Aus dieſer Analyſe ergiebt ſich demnach, daß 1000 Gran jenes natürlichen Alauns von Miſeno beſtehen aus, von der Natur ſelbſt mit der nöthigen Menge Gewächsalkali verſehenem, Alaun | 470

durch Zuſatz von etwas Gewächsalkali zur Kryſtalliſation zu befördernden Alaun	290
ſchwefelſaurem Kalk	25
einer gelblichgrauen, noch einen Antheil ſchwefelſauren Kalks enthaltenden, ſandigen Erde	120
Verluſt	95
	1000.

Dieſes im miſeniſchen Alaun enthaltene ſchwefelſaure Gewächsalkali führt nun zur folgenden, für jetzt ohne Zweifel noch ſchwer zu beantwortenden Frage: Woher nimmt die Natur in dieſer, aus einem bloßen vulkaniſchen Tuff beſtehenden, Höhle, in welcher gar keine Vegetation ſtatt findet, das zur Bildung des kryſtalliſirten Alauns erforderliche Gewächsalkali? (Klaproth Beyträge I. 311—315). Zur befriedigenden Beantwortung dieſer Frage haben Klaproths ſpätere Analyſen von Laven ſelbſt am meiſten beygetragen, durch welche das Daſeyn von Kali in denſelben bewieſen worden iſt, ohne Zweifel vorzüglich vom Feldſpath herrührend, durch deſſen

Schmelzung die Laven zum Theil entſtanden ſind. Uebrigens iſt dieſe Analyſe in mancher Hinſicht unvollſtändig, da ein ſo bedeutender Gewichtsverluſt ſich dabey ergeben hat, und da das Verhältniß des gefundenen ſchwefelſauren Kalis im Alaun viel zu gering gefunden iſt. Wenn nehmlich 100 Theile kryſtalliſirter Alaun nach den ſorgfältigſten Unterſuchungen deſſelben 17,74 ſchwefelſaures Kali enthalten, ſo hätten jene 470 Gran, ſtatt 27 Gran ſchwefelſaures Kali zu geben, vielmehr 83,3 davon liefern müſſen. Ob daher vielleicht ein Antheil ſchwefelſaurer Talkerde oder ſchwefelſauren Ammoniaks die Rolle des ſchwefelſauren Kalis übernommen, oder, was mir viel wahrſcheinlicher iſt, in der großen Menge von Gyps, die ſich bey dieſer Zerſetzungsweiſe bilden mußte, ein Theil ſchwefelſaures Kali verſteckt habe, bleibt bis weiter unentſchieden.

IV. Chemiſche Analyſe des natürlichen Alauns von Tſchermig in Böhmen, von Dr. Ficinus.

a) Der ſtrahlige Alaun aus dem Braunkohlenlager von Tſchermig zeigte ein ſpec. Gew. von 1,56 bey 7° R.

b) Eine Partie Brocken davon mit noch anhängender Kohle, die ſich nicht gut davon abtrennen ließ, wurde mit heißem deſtillirtem Waſſer übergoſſen, und damit bis zur vollſtändigen Auflöſung des Salzes in Digeſtion gelaſſen. Während der Einwirkung des Waſſers auf die Kohle entwickelte ſich ein aromatiſcher Geruch, der einigermaßen dem des Majoran zu vergleichen war. Aus der abfiltrirten Flüſſigkeit kryſtalliſirte beym langſamen Erkalten der Alaun in regelmäßigen Octaedern, die jedoch, ſobald die Kryſtalliſation etwas beeilt wurde, an Ecken und Kanten abgeſtumpft, auch außerdem zuſammengehäuft ſich zeigten.

c) An einem ſo erhaltenen Octaeder liefen alle Flä-

chen unter Winkeln von 60° zuſammen. Da aber zwei gegenüberſtehende Flächen allezeit breiter waren, ſo hatte ſich die Spitze derſelben nicht ausgebildet, ſondern erſchien durch eine horizontale Linie abgeſchnitten.

d) Dieſer Alaun iſt luftbeſtändig, er verwittert nicht und zerfließt nicht, zur Auflöſung bedarf er bei 8° R. 24 Theile Waſſer. Im Alkohol iſt er unauflöslich. Seine Auflöſung reagirt ſauer auf Lackmuspapier. Aus der Cochenillbrühe läßt ſich durch denſelben ſehr gut Carmin niederſchlagen.

e) 50 Gran natürlicher ſtrahliger Alaun wurden von aller Bergart gereinigt, und im Platintiegel erhitzt. Anfangs zerfloß er und entwickelte Waſſerdunſt, bald ward er trocken, blähete ſich auf wie der gemeine Alaun, bildete eine ſchwammige Maſſe und verbreitete beim anfangenden Rothglühen ſchwefelſaure Dämpfe. Bey ihrem Erſcheinen wurde der Tiegel vom Feuer entfernt, und der abgekühlte Rückſtand gewogen. 50 Gr. hatten auf ſolche Art verloren 29 Gr., und zurückgeblieben waren 21 Gr. Mit Waſſer übergoſſen, löſte ſich dieſer nicht vollſtändig auf; es waren 9 Gr. concentr. Schwefelſäure nothwendig, um eine helle Auflöſung wieder herzuſtellen.

f) In einem ähnlichen Verſuche aus einer Retorte mit Vorlage über der Weingeiſtlampe erhitzt, wurde die Flüſſigkeit aufgefangen — der Rückſtand von 50 Gr. betrug 29,5 Gr.

g) Die aufgefangene Flüſſigkeit war geruch- und geſchmacklos, reagirte nicht auf Silberſolution, noch auf ſalzſauren Baryt, und zeigte mittelſt eines durch Salpeterſäure befeuchteten Glasſtöpſels kein Ammonium, kurz, war reines Waſſer, und war = 20,5 Gr. (?)

h) Die von der Deſtillation übrigen 29,5 Grane gaben in Waſſer aufgelöſt und mit Aetzammonium vermiſcht, einen weißen gallertartigen Niederſchlag; abgeſondert, gewaſchen und noch feucht in kochende Aetzkalilauge gebracht, löſte ſich derſelbe beinahe auf; der geringe farbenloſe Rückſtand ward geſchieden, gewaſchen, getrocknet, geglüht und wog 0,8 Gran.

i) Dieſe 0,8 Gr. löſten ſich nur zum Theil in kochender Schwefelſäure auf, und gaben damit Bitterſalzkryſtalle. Ein durchſcheinend eintrockender Rückſtand, der ſich auch mittelſt ſiedender Salpeterſäure nicht veränderte, und folglich Kieſelerde war, wog nach dem Glühen 0,1 Gr. Jene 0,7 Gr. ſind demnach für Talkerde anzuſehen.

k) Aus der durch Aetzkali erhaltenen Auflöſung ſchied zugeſetzter Salmiak die Thonerde rein ab, welche gewaſchen, getrocknet und geglüht am Gewicht von 5,25 Gr. zeigte.

l) Da die von der erſten Niederſchlagung bei h erhaltene Lauge und das Ausſüßewaſſer noch ein feuerbeſtändiges Laugenſalz enthalten konnte, ſo wurden ſie zur Trockne gebracht. Das trockene Salz zeigte alle Eigenſchaften des ſchwefelſauren Ammoniums. Im Platintiegel verflüchtigte es ſich, ohne eine wägbare Spur zu hinterlaſſen. Der Tiegel wurde mit deſtillirtem Waſſer ausgekocht, in welchem jedoch weder neutrales ſalzſaures Platin noch andere Prüfungsmittel irgend etwas bemerken ließen. Dieſer Alaun enthält folglich weder Kali, Natron, noch Kalk, eben ſo wenig, Verſuch g zufolge, Ammonium.

m) Die Schwefelſäure dieſes Salzes mußte ſo viel betragen, als die durch die gefundenen Erden, und das Waſſer nicht gedeckte Gewichtsmenge des unterſuchten

Alauns = 46,9. Zur größern Gewißheit aber wurden 60 Grane Alaun in deſtillirtem Waſſer aufgelöſt, und mit ſalzſaurer Barytauflöſung niedergeſchlagen. Der Niederſchlag wurde zuerſt mit deſtillirtem Eſſig, um den zufällig (!!) entſtandenen kohlenſauren Baryt wegzunehmen, darauf mit Waſſer gehörig gewaſchen, getrocknet, und wog nach dem Glühen = 62 Grane. Dieſe Menge iſt ein Aequivalent für 21,26 waſſerfreie Schwefelſäure, oder für 27,25 Hydrat derſelben.

Dieſe Menge der Säure beträgt auf 100 Gr. Alaun, 35,15 trockene oder 43,24 Hydrat, alſo 3,66 Grane weniger, als oben gemeldete Rechnung gab. Offenbar iſt dieſes durch Baryt gefundene Reſultat das richtigere und jene 3,56 Grane müſſen zum Kryſtallwaſſer des Salzes gerechnet werden.

Der ſtrahlige Alaun von Tſchermig beſteht ſonach in 100 Granen.

10,1 Thonerde
1,4 Bittererde
43,24 Schwefelſäure-Hydrat (!)
44,56 Kryſtallwaſſer
6,2 Kieſelerde

100

Nach der chemiſchen Proportionenlehre würde derſelbe zuſammengeſetzt ſeyn aus 1 Aequiv. ſchwefelſaurer Talkerde = 1,4 + 2,7 trockner Säure = 4,1, 8,5 Aequivalenten ſchwefelſaurer Thonerde mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Säure überſättigt.

10,1 + (23,4 + 11,7) Säure = 45,2.

6 Aequivalenten Waſſ r = 51,0,

wobey Kieſelerde als zufälliger Beſtandtheil angenommen iſt.

Der Verf. betrachtet dieſen Alaun als einen Talkalaun, in welchem die Talkerde ganz die Stelle ein=

nimmt, welches im gemeinen Alaun das Kali, Natron oder Ammonium hat, und verſichert am Ende ſeines Aufſatzes durch Auflöſen von Bittererde und Thonerde in dem aufgefundenen Verhältniſſe in Schwefelſäure und langſames Abdampfen jenen Alaun in der beſtimmten an Ecken, Kanten und Spitzen abgeſtumpften Octaederform des Alauns erhalten zu haben.

Schriften der Werneriſchen Geſellſchaft für Mineralogie zu Dresden, 1r. Bd. S. 266.

Ich habe dieſe Analyſe hier abſichtlich angeführt, um auf einige Unvollkommenheiten derſelben aufmerkſam zu machen, und ſie durch eine von mir ſelbſt (freilich nur mit kleinen Quantitäten des Foſſils) unternommene zu berichtigen.

Der eine Vorwurf, der dieſe Analyſe trifft, iſt, daß der Verf. gar keinen Verſuch anſtellte, um ſich zu belehren, ob nicht etwa ſchwefelſaures Ammoniak hier die Rolle des ſchwefelſ. Kalis übernommen habe, um Alaun zu bilden; — denn daß der unter g beſchriebene Verſuch nicht entſcheidend ſeyn konnte, leuchtet ein, da das Ammoniak, wenn es auch hier entwichen wäre, doch nur in Verbindung mit Schwefelſäure übergegangen ſeyn würde. Dann iſt es gegen die richtige Anſicht der Zuſammenſetzung eines Salzes, daß man außer dem Kryſtalliſationswaſſer noch Waſſer mit der Säure zu einem Hydrat verbunden annimmt, wie dieß von dem Verf. unter m geſchehen iſt.

Folgendes ſind die von mir mit dieſem Alaun, den ich der Güte des Hrn. Ficinus ſelbſt verdanke, angeſtellten Verſuche:

1) 25 Gran verloren im Platintiegel, über der Spirituslampe zum hellen Rothglühen gebracht, 19¾ Gran unter den vom Verf. angeführten Erſcheinungen. Es

entwichen dabey zuletzt ſchwefligſaure Dämpfe. Bey ſtarker Erhitzung in einer Retorte bis zum leichten Aufblähen der Maſſe waren nur $11\frac{1}{2}$ Gr. ausgetrieben worden, das Uebergegangene verhielt ſich dabey als reines Waſſer — im Halſe der Retorte hatte ſich kein trockner Sublimat angelegt.

2) 10 Gran von der reinſten Salzmaſſe wurden mit Aetzkalilauge übergoſſen, und zum Kochen gebracht, und die Deſtillation ſo lange fortgeſetzt, bis eine bedeutende Menge Flüſſigkeit übergegangen war. Das in der Vorlage aufgefangene Deſtillat zeigte durch die bekannten Reagentien einen merklichen Gehalt an Ammoniak.

3) Der Rückſtand von Nr. 1., der nur $5\frac{1}{2}$ Gr. betragen hatte, wurde in Salzſäure aufgelöſt, die Flüſſigkeit mit kohlenſäuerlichem Natron kochend zerſetzt, der Niederſchlag in Aetzkali getragen, worin er ſich zwar nicht vollſtändig auflöſte, aber doch nur einen ſehr geringen flockigten Rückſtand hinterließ, der, auf dem Filter geſammelt, nur 9 Milligrammen oder 0,14 eines Grans betrug, welche ohngefähr 0,07 reiner Talkerde (denn als ſolche verhielt ſie ſich) gleich zu ſchätzen ſind.

4) Die Thonerde wurde aus der Aetzkalilöſung durch Salmiak niedergeſchlagen. Geglüht betrug ſie $3\frac{1}{28}$ Gran.

5) Die Schwefelſäure wurde auf die gewöhnliche Weiſe durch Verwandlung in ſchwefelſ. Baryt beſtimmt, und ſo aus 25 Gran 9, Schwefelſäure erhalten.

Rechnet man die erhaltenen Mengen von Beſtandtheilen für 100 Gr., ſo erhält man:

Thonerde	12,14
Schwefelſäure	30,0
Waſſer	45,
Talkerde	0,28
Verluſt (Ammoniak)	6,58
	100

Dieſer Verluſt iſt als Ammoniak in Anſchlag zu bringen, und dann ſtimmt die Zuſammenſetzung des Tſchermiger Alauns ſehr gut mit der Miſchung des Sulphas aluminico-ammonicus überein, der in 100 Theilen beſteht aus:

Ammoniak	7,5
Thonerde	22,45
Schwefelſäure	70,05

Ich bemerke noch, daß Hr. Dr. Mitſcherlich mich verſicherte, daß er trotz aller angewandten Bemühungen durch Talkerde keinen Alaun habe hervorbringen können. Auch iſt der Gehalt der Talkerde wenigſtens nach meinen Verſuchen zu gering, um ihr dieſe Rolle anweiſen zu können. Seitdem iſt auch von Herrn Ficinus ſelbſt, Lampadius und Gruner die Zuſammenſetzung des Tſchermiger Alauns als eines Ammoniak-Alauns richtig beſtimmt worden. Nur weichen die Angaben in Rückſicht auf das Verhältniß der 4 Beſtandtheile etwas von einander ab. In der Mutterlauge von der Kryſtalliſation des reinen Alauns aus einer Auflöſung des noch unreinen, fand Lampadius etwas ſchwefelſaure Talkerde. Auch hat Herr Lampadius die Bildung dieſes Alauns in dem Braunkohlen- und Thonfloez zu Tſchermig ſehr befriedigend aufgeklärt. Gilb. An. 1821. II. S. 216. und 1823. II. S. 303.

228. Mehrfache Salze.

V. Zerlegung des ſogenannten Polyhalits von Stromeyer. Commentat. Societ. regiae Goetting. recentiores. Vol. IV. p. 139. auch in deſſen: Unterſuchungen über Miſchung der Mineralkörper. I. Bd. S. 144.

Der Polyhalit kömmt in derben unförmlichen Maſſen von dichtem oder ſtrahlig-faſerigem Gewebe vor. Die einander parallelen und gewöhnlich gekrümmten Fa-

ſern hängen ſo genau zuſammen, daß kein deutlicher Blätterdurchgang zu erkennen iſt. Der Bruch iſt uneben, faſt ſplittrig — die Bruchſtücke ſpitzig, faſt nadelförmig; er iſt halbhart und ſpröde, härter als der Anhydrit, doch wird er ſtark vom Flußſpath geritzt. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt = 2,7689. Seine Farbe iſt ziegelroth ins Fleiſchfarbige, ohne Zweifel vom Eiſenoxyd, das ihm durch und durch mechaniſch eingemengt iſt — der äußere Glanz der faſerigen Stücke iſt perlmutter-wachsartig — der der dichten Stücke und der Bruchfläche des Faſerigen bloßer Wachsglanz — in ganz dünnen Bruchſtücken iſt er durchſichtig und farblos, in großen Stücken, auch nur an den Kanten durchſcheinend, ſein Stroh iſt röthlich weiß, er iſt ohne Geruch auch beym Erwärmen, er hängt nicht merklich an der Zunge an, erregt aber auf derſelben einen leichten bitterſalzigen Geſchmack, und theilt dieſen und zugleich etwas eiſenhaften Geſchmack auch dem Waſſer mit, das einige Stunden mit Stücken deſſelben in Berührung geſtanden. Aus der Luft zieht er etwas Feuchtigkeit an. Er findet ſich zu Iſchel in Oberöſtreich, nahe an der Gränze von Salzburg, wo er zwiſchen Lagern von Steinſalz bricht.

Werner rechnete ihn zum Anhydrit als eine eigene Gattung unter dem Namen des Faſerigen.

Von der ſehr ausführlich beſchriebenen Analyſe übergehe ich, was die vorläufige mehr qualitative Analyſe auf trockenem und naſſem Wege an die Hand gab, und theile auch von der quantitativen Analyſe nur die Hauptmomente mit, um den Gang und die Schärfe derſelben als Muſter darzuſtellen.

Die vorläufige Analyſe hatte gezeigt, daß der Polyhalit vorzüglich aus ſchwefelſaurem Kalk, ſchwefelſaurem Talk und ſchwefelſaurem Kali zuſammengeſetzt ſey, und zugleich eine kleine Menge Waſſer mit etwas ro-

ſtem Eiſenoxyd und ſalzſaurem Natron eingemengt enthalte. Beyde letztere konnte man allem nach als zufällig und bloß mechaniſch eingemengt annehmen, das Waſſer aber, wie die Effloreſcenz, welche der Polyhalit unter der Calcination erleidet, ſehr wahrſcheinlich machte, möchte mit dem ſchwefelſauren Kalke Gyps conſtituiren.

A.

Um den Waſſergehalt zu beſtimmen, wurde ein beſtimmtes Gewicht des in kleine Stücke zertheilten Foſſils in einer an dem innern Ende verſchloſſenen 10 Zoll langen Barometerröhre erhitzt, bis alles Waſſer verjagt war, und nachmals wieder ſorgfältig gewogen. Um auszumitteln, ob der Waſſergehalt ein conſtantes Verhältniß habe, wurde dieſer Verſuch mit verſchiedenen Portionen des Foſſils wiederholt.

Sechs Verſuche gaben ſehr nahe übereinſtimmende Reſultate, das Mittel aus denſelben war für 100 Theile 6,13927. Zwey andere Verſuche, wo der Polyhalit von dem Waſſer, das er aus der Atmosphäre angezogen, vorher befreyt worden war, gaben im Mittel 5,9335 — alſo auch um wenig abweichend. Man ſieht hieraus, daß das Waſſer weſentlich zur chemiſchen Conſtitution des Polyhalits gehört (ein Verſuch in einer Retorte angeſtellt, hatte vorläufig bewieſen, daß bei ſtarker Erhitzung blos reines Waſſer übergegangen war), und aus dem Verluſt ſeiner Durchſichtigkeit und aus ſeinem Weißwerden. Bey der Erhitzung läßt ſich ſchließen, daß dieſes Waſſer mit einem Antheil des ſalzſauren Kalks zum Gyps verbunden ſey. Da nun 21 Theile Waſſer (in runder Zahl) das Aequivalent von 100 Theilen Gyps ſind, ſo folgt, wenn man das durch die 2 letzten Verſuche gefundene Mittel, das den eigentlichen Waſſergehalt unabhängig von der aus der Atmosphäre angezogenen Feuchtigkeit giebt, zum Grunde legt, daß der Polyhalit in 100 Theilen

28,2548 Gyps oder mit Waſſer verbundenen ſchwefelſauren Kalk enthält.

B.

a. 5,045 Gramme des zum feinſten Pulver zerriebenen Polyhalits wurden mit dem doppelten Gewichte in hinlänglicher Menge Waſſer aufgelöſten kryſtalliſirten kohlenſauren Natrons eine halbe Stunde hindurch gekocht, und, damit nichts an den Wänden ſich anhängen konnte, das Gefäß unter dem Kochen fleißig geſchüttelt. Die Flüſſigkeit wurde noch heiß durchgeſeiht, und das auf dem Filtro geſammelte Pulver mit kochendem Waſſer aufs beſte ausgewaſchen.

b. Das rückſtändige Pulver (a), in der Wärme des kochenden Waſſers getrocknet, wog 2,273 Gramm. Es löſte ſich in der Kälte unter fortwährendem Aufbrauſen in verdünnter Salpeterſäure zur waſſerklaren Flüſſigkeit auf, und es blieb an 0,014 Gramm rothes Eiſenoxydul aufgelöſt.

c. Unter dem Abdampfen ſetzte die ſalpeterſaure Auflöſung nur einige Nadeln von Gyps ab, deren Menge kaum 0,01 Grm. überſtieg, und bis zur Trockne abgeraucht, hinterließ ſie eine ganz weiße Salzmaſſe. Im Waſſer wieder aufgelöſt, und nach Zumiſchung einiger Tropfen Salpeterſäure wurde ſie durch Aetzammoniak kaum etwas trübe, und ſetzte nur einige Flocken von Eiſenoxydhydrat ab, die, gehörig getrocknet, nur 0,005 Grm. wogen, und alſo nur 0,004 rothes Eiſenoxyd anzeigen.

d. Die ſalpeterſaure Auflöſung wurde nun wieder in ein keineres Volumen durchs Abrauchen gebracht, in den Platintiegel gethan, Schwefelſäure hinzugemiſcht, und das Gemiſch unter beſtändigem Umrühren in der Digeſtionswärme langſam zur Trockne gebracht. Die wohl ausgetrocknete Salzmaſſe wurde zur Verjagung aller überflüſſigen Schwefelſäure und noch vorhandenen Sal-

peterſäure erhitzt. Die geglühte Maſſe betrug 3,179 Grm., und wurde auf die bekannte Weiſe als aus 2,24 Gr. Waſſer freien Gypſes und 0,938 waſſerfreien Bitterſalzes zuſammengeſetzt befunden.

e. Die alkaliſche Flüſſigkeit von (a) wurde durch das Aufkochen etwas trübe, und ſetzte ein weißes Pulver ab, das 0,05 Gr. betrug und ſich als kohlenſ. Talk verhielt. Sie ſind = 0,064 geglühter ſchwefelſ. Talk gleich zu ſchätzen.

f. Die weitere Unterſuchung der alkaliſchen Flüſſigkeit auf ihren Gehalt an Schwefelſäure, nach den bekannten Regeln, gab 2,601 Grm. Schwefelſäure, wozu noch 0,0046 Grm., die ſich in ſchwefelſaurem Kalk von b befinden, kommen, und eine Totalſumme von 2,6056 ausmachen. Wenn man nun die Menge der mit dem Kalk und Talk verbundenen Schwefelſäure = 1,3043 + 0,6677, alſo im Ganzen 1,972 davon abzieht, ſo bleiben noch 0,6336 dieſer Säure für das Kali übrig, welche damit nach Marcet 1,4118 Gr. (nach Berz. nur 1,37) ſchwefelſaures Kali geben.

Das Reſultat dieſer Analyſe iſt demnach:

waſſerleerer ſchwefelſaurer Kalk (d)	2,2410	Grmm.
— — — Talkerde (d)	1,0020	—
ſchwefelſaures Kali	1,4118	—
rothes Eiſenoxyd (b) und (c)	0,0180	—
	4,6808	—

100 Theile enthalten demnach:

waſſerfreien ſchwefelſauren Kalk	44,4202
— — — Talkerde	19,8612
ſchwefelſaures Kali	27,9841
rothes Eiſenoxyd	0,3568
	92,6223

Eine 2te nur wenig abgeänderte Analyſe gab für 100 Theile:

waſſerfreien ſchwefelſ. Kalk	45,0368
— — Talk	20,4378
ſchwefelſ. Kali	27,7480
rothes Eiſenoxyd	0,3588
	93,5832

C.

Um die Menge des ſchwefelſauren Kalis auf geradem Wege zu erfahren, wurde folgender Weg eingeſchlagen:

a. 7,247 Grmm. wurden mit 200 Grmm. Waſſer gekocht, und dieſe Kochung mit derſelben Menge Waſſer ſo oft wiederholt, bis ſich nichts mehr auflöſte, und das Waſſer keinen Geſchmack mehr annahm.

b. c. Die erhaltene Auflöſung wurde demnächſt durch eſſigſauren Baryt zerſetzt, um die Schwefelſäure abzuſcheiden und zu beſtimmen, die rückſtändige Auflöſung abgeraucht und geglüht, um die eſſigſauren Salze in Kohlenſäure zu verwandeln, hierauf aus der geglühten Salzmaſſe durch Waſſer als kohlenſaure Kali ausgezogen und mit Schwefelſäure geſättigt, um es in ſchwefelſaures Kali zu verwandeln, hierauf abgeraucht, geglüht, um die etwa überflüſſig zugeſetzte Schwefelſäure zu verjagen, wo dann ein Rückſtand von 2,022 erhalten wurde, der, in der möglichſt geringen Menge Waſſer aufgelöſt, noch 0,0285 Grmm. ſchwefelſ. Kalk hinterließ, ſo daß die wirkliche Menge des ſchwefelſauren Kalis 1,9985 Grmm. ausmachte.

d. Das von (c) rückſtändige Pulver wurde in Salpeterſäure aufgelöſt, der von zu vielem zugeſetzten eſſigſauren Baryt herrührende Baryt durch Schwefelſäure fortgeſchafft, und der Reſt auf die gewöhnliche Weiſe als

aus 0,580 waſſerfreiem ſchwefelſ. Kalk und 1,475 waſſerfreier ſchwefelſ. Talkerde zuſammengeſetzt befunden.

e. Was durch das Kochen mit Waſſer von dem Foſſile in (a) nicht aufgelöſt worden war, wurde nun ferner auf die gewöhnliche Weiſe durch Kochen mit kohlenſ. Natron und das bekannte Verfahren zerlegt, auch die Schwefelſäure beſonders beſtimmt, welche das Natron aufgenommen hatte.

So wurde aus dem obigen Gewichte des Foſſils im Ganzen 0,024 rothes Eiſenoxyd, 2,6534 waſſerfreier ſchwefelſ. Kalk, und 3,7615 Schwefelſäure erhalten.

Das Reſultat dieſer Analyſe war für 100 Theile:

waſſerfreier ſchwefelſ. Kalk	45,0103
— — Talk	20,3532
ſchwefelſ. Kali	27,4817
rother Eiſenoxyd	0,3311
	100

Das dem Polyhalit immer eingemengte, aber doch nur als außerweſentlich für ſeine Miſchung zu betrachtende Kochſalz wurde nun noch durch Auflöſen des Foſſils in Salpeterſäure und Niederſchlagung der Salzſäure durch ſalpeterſ. Silber beſtimmt, und ſo in 100 Theilen

0,1910 Kochſalz gefunden.

Das arithmetiſche Mittel aus allen angeſtellten Verſuchen giebt für den Polyhalit:

Waſſer	5,9335
waſſerfreier ſchwefelſ. Kalk	44,7409
— — Talk	20,0347
ſchwefelſ. Kali	27,7037
Kochſalz	0,1910
rthes Eiſenoxyd	0,3376
	98,9434

Nimmt man das Waſſer als mit einem Theile des ſchwefelſ. Kalks zu Gyps verbunden an, ſo erhält man:

ſchwefelſauren Kalk mit Kryſtallwaſſer	28,2548
waſſerleeren ſchwefelſ. Kalk	22,4216
waſſerfreien ſchwefelſ. Talk	20,0347
ſchwefelſ. Kali	27,7037
Kochſalz	0,1910
rothes Eiſenoxyd	0,3376
	98,9434

Der Umſtand, daß die Mengen dieſer einzelnen Beſtandtheile in dem Verhältniſſe zu einander ſtehen, das zwiſchen ihren Aequivalentzahlen ſtatt findet, giebt übrigens den deutlichſten Beweis, daß der Polyhalit nicht bloß ein mechaniſches und zufälliges Gemenge, ſondern eine wahre chemiſche Verbindung derſelben — folglich ein mehrfaches Salz iſt.

Allerdings iſt dieſe letzte Bemerkung ſehr entſcheidend. Nach dem Verhältniſſe der Aequivalentzahlen würde man den Polyhalit als aus einer gleichen Anzahl von Atomen jener 4 Salze zuſammen geſetzt betrachten können, wenigſtens iſt das Verhältniß der Aequivalentzahlen für ſie, nach obiger Ordnung geſtellt, 2164, 1714, 1519, 2182 ſehr nahe damit übereinſtimmend. Nur ſtimmt die Abtrennbarkeit des ſchwefelſ. Kalks von den zwey andern Salzen durch bloßes Kochen mit der Annahme einer auf wahrer Affinität beruhenden chemiſchen Vereinigung nicht recht zuſammen. Auch bleibt es zweifelhaft, ob man das Waſſer ausſchließend nur einem der Beſtandtheile zurechnen könne, oder nicht, vielmehr als gemeinſchaftlichen Beſtandtheil aller 3 Salze, d. h. als Kryſtalliſationswaſſer des mehrfachen Salzes ſelbſt zu betrachten habe.

229. Salzgemenge.

VI. Chemiſche Unterſuchung des Salſolins.

A.

a. 150 Gr. mit 4 Unzen kochenden Waſſers aufgelöſt, hinterließen 6 Gran einer leichten aſchgrauen Erde. Die filtrirte Auflöſung, durch Verdunſten zur Kryſtalliſation befördert, gab nach und nach 128 Gr. Boraxſäure in der gewöhnlichen Geſtalt leichter glänzender Blättchen.

b. Nach ſolchen fanden ſich anderweitige Kryſtalle an, meiſtens in Geſtalt rhomboidiſcher Tafeln mit zugeſchärften Kanten. Ein Theil derſelben wurde mit aufgelöſtem ſchwefelſaurem Silber auf Salzſäuregehalt verſucht, wovon aber durchaus keine Trübung erfolgte. Ein anderer Theil wurde mit eſſigſaurem Baryt geprüft, wobei ſogleich eine Fällung des ſchwefelſ. Baryts ſtatt hatte.

Auf der Kohle bläheten ſich dieſe Kryſtalle auf, und zerfielen in ein trockenes, anfangs weißliches, nachher in Braun übergehendes Pulver.

Ein anderer Theil derſelben, in Waſſer aufgelöſet und mit ätzender Kalilauge verſetzt, gab einen hellbraunen Niederſchlag, welcher an der Luft dunkler ward. Dieſer Niederſchlag ertheilte dem Boraxglaſe auf der Kohle vor dem Löthrohre eine ſchmutzige Amethyſtfarbe. Verglaſete Phosphorſäure wurde davon auf der Kohle anfangs topasgelb gefärbt; nachdem aber etwas Salpeter darüber verpufft worden, erſchien die Salzmaſſe ſchön amethyſtroth.

B.

a. 300 Gran Salſolin, in der erforderlichen Menge Weingeiſt aufgelöſet, hinterließen einen hellgrauen Rückſtand von 56 Gran. Die Auflöſung gelinder verdunſtet, gab bis zum Ende Boraxſäure.

b. Jene 56 Gran Rückſtand mit reichlichem Waſſer ausgekocht, hinterließen im Filtro 16 Gran. Nachdem dieſer wäſſerige Auszug durch Verdunſten in die Enge gebracht worden, ſetzte er nach und nach ſchwefelſaure Kalkerde in nadelförmigen Kryſtallen ab, die geſammelt $8\frac{1}{2}$ Gr. wogen.

c. Bei weiterm Abdampfen fanden ſich die ſchon zuvor erwähnten Kryſtalle an, davon die mehreſten als Tetraeder mit ſtark abgeſtumpften Endſpitzen, oder als Rhomben mit zugeſchärften Kanten erſchienen. Die geſammelte Menge derſelben betrug $31\frac{1}{2}$ Gran. Im Waſſer aufgelöſet und mit ätzendem Ammoniak verſetzet, erfolgte ein hellbrauner Niederſchlag. Dieſer wurde noch feucht in Aetzlauge digerirt, welche aber nichts davon in ſich aufnahm. Der wieder abgeſonderte und ausgeſüßte Niederſchlag nahm auf dem Filter eine dunklere Farbe an, und erwies ſich in allen weitern Verſuchen als ein etwas eiſenſchüſſiges Braunſteinoxyd. Es ſind daher jene $31\frac{1}{2}$ Gr. Kryſtalle als ſchwefelſaurer Braunſtein aufzuführen.

d. Die vom Waſſer nicht aufgelöſeten 16 Gran Erde wurden durch Säuren zerlegt, und in 8 Gran Kieſelerde, 5 Gr. kohlenſaure Kalkerde, 2 Gr. Thonerde, und ein Gran braunſteinhaltiges Eiſenoxyd geſchieden. Da aber dieſe Erde nur als zufällige Beimiſchung zu betrachten iſt, ſo ergeben ſich, nach deren Abzug, die Beſtandtheile des Salſolins in hundert:

Boraxſäure	86,
ſchwefelſaurer Braunſtein etwas eiſenhaltig	11,
ſchwefelſ. Kalk	3
	100

(Klaproths Beyträge III. 95.)

Anhang.

I. Mineralwaſſer.

230. Die Unterſuchung der Mineralwaſſer gehört ganz in dieſen Abſchnitt, da ſie in der Natur vorkommende Auflöſungen größtentheils von Salzen im Waſſer ſind, und die Beſtimmung dieſer Salze nach den bisher vorgetragenen Regeln geſchehen muß. Da die arzneyliche Wirkſamkeit der Mineralwaſſer von ihrer Miſchung abhängt, und bey neu entdeckten die Aehnlichkeit dieſer Zuſammenſetzung mit derjenigen von Mineralwaſſern, die ihren Kräften nach bereits erprobt ſind, das Urtheil über ihre Anwendbarkeit zum voraus beſtimmt, ſo hat dieſe Unterſuchung ſchon lange ein vorzügliches Intereſſe vorzüglich für Aerzte gehabt. Sie iſt aber auch in geognoſtiſcher und geologiſcher Hinſicht nicht unwichtig, da aus der Beſchaffenheit von Mineralwaſſern Schlüſſe auf die Beſchaffenheit der Erdſchichten, in welchen ſie entſpringen, und auf die innern chemiſchen Proceſſe der Erde ſelbſt gemacht werden können. Eben darum hat auch der Fleiß und Scharfſinn der Chemiker in dieſem Gebiete mehr als in manchem andern geleiſtet, und es ſind dadurch beſonders für die analytiſche Chemie wichtige Reſultate gewonnen worden.

231. Hiſtoriſche Momente.

Kein Theil der analytiſchen Chemie hat eine ſo reiche Literatur, wie derjenige, der die Mineralwaſſer betrifft. Von einer wahren chemiſchen Kenntniß derſelben konnte jedoch nicht eher die Rede ſeyn, als bis die Natur des kohlenſauren Gaſes, das in ihnen eine ſo wichtige Rolle ſpielt, aufgeklärt war, in welcher Hinſicht Venels *) Bemühungen, die auch zuerſt das Sel=

*) Memoires présentés par les Savants étrangers. Tome II. 53 — 112.

terſer Waſſer zu bereiten lehrten, unter den ältern vorzüglich genannt zu werden verdienen. Marggraf *) zeigte durch die für ſeine Zeit muſterhafte Unterſuchung verſchiedene Arten von Brunnenwaſſer, in denen er ſogar Beſtandtheile fand, die nachher faſt wieder in Vergeſſenheit gerathen waren (Salpeter, und ſalpeterſaure Kalkerde) einigermaßen den Weg zu der im Weſentlichen damit übereinſtimmenden Unterſuchung der Mineralwaſſer. Doch mehr als ſeine Vorgänger und in gewiſſer Hinſicht ſelbſt als alle ſeine Nachfolger hat Bergmann **) ſowohl durch ſeine Anleitung zur Zerlegung der Mineralwaſſer, deren Vorſchriften auch jetzt noch größtentheils anwendbar ſind, als durch ſeine Anweiſung zur Bereitung künſtlicher Mineralwaſſer, und ſeine Analyſen mehrerer Arten von Waſſer geleiſtet. Nächſt ihm hat ſich Kirwan ***) vorzügliche Verdienſte durch ein umfaſſendes, ausſchließend dieſem Gegenſtande gewidmetes Werk erworben. Unter den Deutſchen haben beſonders Weſtrumb ****) durch viele ſehr genaue Analyſen vorzüglich der berühmteſten Stahlwaſſer Deutſchlands und die ausführliche Schrift über die Schwefelbäder zu Eilſen, Wurzer †)

*) Chymiſche Unterſuchung des Waſſers im 1ſten Bande, ſ. chym. Schriften. S. 291.

**) De Analysi aquarum. De aquis artificialibus frigidis. De aquis artificialibus calidis. De aquis Upsaliensibus. De Fonte Danemarkensi, ſämmtl. im erſten Bande, ſ. opusc. phys. et chem.

***) R. Kirwan Verſuch einer Zerlegung der Mineralwaſſer im 5ten Bande. ſ. ph. ch. Schriften, Berlin und Stettin, 1801.

****) Beſchreibung der Geſundbrunnen und Schwefelbäder zu Eilſen in der Grafſchaft Schaumburg. Hannover, 1805.

†) Ph. chem. Beſchreibung der Schwefelquellen. Nenndorf. Caſſel u. Marburg 1815. und das Neueſte über die Schwefelquellen zu Nenndorf von D. Ferd. Wurzer. Leipz. 1824.

durch ſeine intereſſante Schrift über die Nenndorfer Quellen und Grotthuß *) durch ſeine Unterſuchung des Quellwaſſers zu Schnurdak vieles zur Aufklärung dieſes Gegenſtandes beigetragen. Auch darf Kielmeyers **) Schrift wegen des originellen Ganges ſeiner Unterſuchung nicht mit Stillſchweigen übergangen werden. Unter den Franzoſen hat vorzüglich Fourcroy ***) durch eine größere Arbeit über die Schwefelwaſſer ſich ausgezeichnet. Unter den Schweden hat Berzelius ****) auch auf dieſem Felde ſeine Originalität und ſeinen Scharfblick bewährt. Beſonders ganz neuerlich durch ſeine Unterſuchung der berühmten Mineralquellen in Böhmen hat Murray †) eine neue Epoche in dieſer Unterſuchung gemacht durch einen wenigſtens in einiger Hinſicht neu eingeſchlagenen Weg, auf welchem bereits Trommsdorf ††) ſein Nachfolger mit Erfolg geweſen iſt. Endlich hat Döbereiner †††) einen Verſuch gemacht, auch die Mi=

*) Schw. Journ. XVIII. S. 83.

**) Phyſ. chem. Unterſuchung des Schwefelwaſſers von Stachelberg im Kanton Clarus. Von Dr. C. G. Kielmeyer. Stuttgart, 1816.

***) Analyse chimique de l'Eau sulfureuse d'Enghien pour servir à l'histoire des Eaux sulfureuses en général par F. Fourcroy et Delaporte. Paris, 1788.

****) Deſſen Unterſ. des Adolfberger Mineralwaſſers. Gehl. J. I. 1. und der Böhmiſchen Mineralquellen in Gilb. An. 1823. II. S. 113. und 270.

†) Allgemeine Formel für die Analyſe der Mineralwaſſer. Schw. XXI. 269.

††) In ſ. Journ. d. Pharm. IV. 1. S. 3. durch die Unterſuchung des Kaiſer=Franzesbades bey Eger.

†††) Ueber die chemiſche Conſtitution der Mineralwaſſer. Jena, 1821.

ſchung der Mineralwaſſer den Geſetzen der Proportionen-lehre zu unterwerfen *).

232. Beſtimmung der phyſiſchen Eigenſchaften der Mineralwaſſer.

1) Zur näheren Karakteriſtik eines Mineralwaſſers gehört jedesmal auch die genaue Angabe der phyſiſchen Eigenſchaften deſſelben, weil ſich in dieſen ſchon vorläufig die Miſchung deſſelben ausſpricht. Hat man Gelegenheit, ein Mineralwaſſer am Orte ſeines Urſprungs zu unterſuchen, was immer vorzuziehen iſt, weil man auf dieſe Weiſe ſeinen Gehalt am ungeſchwächteſten ausmittelt, ſo muß man auf die Localität gehörig Rückſicht nehmen, auf den Grund, aus welchem die Quelle entſpringt, auf die Art ihres Hervorſprudelns, ob ſie ruhig im Behälter ſich ſammelt, oder ob ſie von Zeit zu Zeit Blaſen wirft, auf die Faſſung derſelben, auf die Beſchaffenheit der Atmosphäre über ihrem Spiegel (ob ſich eine beſondere Dunſtatmosphäre darüber ſammelt) auf die Menge Waſſer, welche ſie in einer beſtimmten Zeit liefert, auf den Abſatz, welchen ſie in ihren Abzugskanälen bildet, (Schwefel, Eiſenoxydhydrat, kohlenſ. Kalk, ja auch fluß- und phosphorſaurer Kalk, wie das Carlsbader Waſſer), auf die Veränderung, welche ſie durch die Einwirkung der Luft erleidet, auf die Pflanzen, welche in ihrer Nähe wachſen (Salzquellen karakteriſiren ſich z. B. durch Salicornia, Salſola u. dgl.,

---

*) Eine für den damaligen Zeitpunkt ſehr verdienſtliche Arbeit über die Mineralwaſſer hat Dr. Dumenil in mehrern Aufſätzen in Crells Annalen für 1802. II. Bd. S. 59. 135. 332 und 423 geliefert, und eine vollſtändige Literatur über die Analyſen einzelner Mineralwaſſer enthält: die ſyſtematiſche Ueberſicht dieſer von C. A. Hoffmann. Berlin, 1815.

die in ihrer Nähe ſich finden), auf die Erdſchichten, wobey Erdbohrer zu Hülfe genommen werden müſſen.

2) Demnächſt muß ihre **Temperatur** an Ort und Stelle ſorgfältig unterſucht werden und zwar in verſchiedenen Jahreszeiten, ob ſie conſtant iſt, was ſchon allein über den tiefern Urſprung des Mineralwaſſers und ſeinen Quellenkarakter entſcheidet *).

3) Die Beſtimmung des **ſpecifiſchen Gewichts** macht bey gashaltigen Mineralwaſſern oft große Schwierigkeit, beſonders wenn man ſich des von Schmidt beſchriebenen allgemeinen Aräometers bedient, beſonders wegen des Anhängens von Gasblaſen an daſſelbe bey allen Mineralwaſſern, welche freie Kohlenſäure enthalten. Abwägen in an ihrem obern Rande abgeſchliffenen Gläſern, die mit einer darauf wohl anſchließenden Glasplatte ſchnell verſchloſſen werden, führt ſicherer zum Ziele, wenn die Wage auch nur bis auf Centigrammen ſcharf zieht.

*) Bekanntlich iſt die Temperatur der eigentlichen Quellen gleich der mittlern Temperatur des ganzen Jahrs, wie ja auch der Erdboden in einer großen Tiefe dieſelbe Temperatur zeigt. So haben die Quellen in der Breite von Stockholm eine Temperatur von + 7. (*) wenn jedoch die Quellen mehr mineralhaltig ſind, ſo gilt dieſes Geſetz nicht mehr, und ich finde bey der Vergleichung verſchiedener warmer Quellen, daß dieſelbe die Scala von + 15 bis + 80 umfaßt. So haben die Mineralquellen bey Canſtatt in Würtemberg eine Temperatur von + 15, die viel größer iſt, als die mittlere Temperatur des ganzen Jahrs. Wechſelt die Temperatur eines Mineralwaſſers auffallend mit der Jahrszeit, ſo kann man es nicht als eigentliche Quelle, ſondern mehr nur als ein zuſammengelaufenes Waſſer betrachten. Vgl. übrigens Ermann in den Abhandlungen der Berliner Acad. der Wiſſenſchaften für 1817 — 19.

(*) Berzelius Unterſuchung des Adolfsberger Mineralwaſſers. Gehlen J. d. Ch. u. Ph. I. 1.

4) Die Durchſichtigkeit und Farbe müſſen genau bemerkt werden, auch ob das Waſſer beym Eingießen ins Glas ſtark perlt, ob ſich Gasblaſen an die Wände des Glaſes bald anſetzen, ob und wie bald das Mineralwaſſer der freien Luft ausgeſetzt trübe wird, was ſich dabey abſetzt.

5) Vorzüglich bemerkenswerth iſt der Geſchmack, da er über den Gehalt des Mineralwaſſers im Allgemeinen ſehr beſtimmte Aufſchlüſſe giebt (bitterſalziger der Bitterſalzhaltigen, ſalziger der Muriatiſchen, etwas dintenhafter beſonders im Nachgeſchmack der Stahlwaſſer, ſüßlicher der Schwefelwaſſer, angenehm ſäuerlicher der Säuerlinge u. ſ. w.)

6) Daſſelbe gilt vom Geruch, ohngeachtet derſelbe nur bey einer einzelnen Klaſſe (dem ſogenannten Schwefelwaſſer) ſehr bemerklich iſt.

233. Miſchung und Beſtandtheile der Mineralwaſſer im Allgemeinen. Gasförmige Beſtandtheile.

Die Mineralwaſſer enthalten im Waſſer aufgelöſt, theils flüchtige gasförmig darzuſtellende, theils fixe Beſtandtheile. Die Zahl der erſteren iſt beſchränkter. Es ſind nehmlich am häufigſten kohlenſaures Gas, dann Schwefel-Waſſerſtoffgas, beide ſehr oft vereinigt, ſeltener Stickgas und Sauerſtoffgas, beyde gewöhnlich zuſammen vorkommend. Gekohltes Waſſerſtoffgas [Sumpfluft *)] iſt bis jetzt nicht mit Gewißheit dargeſtellt worden. Schwefligtſaures Gas ſoll in Waſſern vulkaniſcher Gegenden vorkommen.

*) Da Berzelius ſelbſt in dem Waſſer von Porla, das doch ſchon einen etwas faulen Geſchmack hatte, in einer ganz ſumpfigen Gegend entſpringt, und in welchem viel Extractivſtoff ſich befand, keine Spur von gekohltem Waſſer-

234. Fixe Beſtandtheile.

Die Zahl der fixen Beſtandtheile, wenn man auf alle Rückſicht nimmt, die bis jetzt in Mineralwaſſern vorgekommen ſind, iſt außerordentlich groß. Haußmann unterſcheidet nach der Hauptverſchiedenheit in der von dieſen Beſtandtheilen abhängenden Miſchung 19 verſchiedene Arten von Waſſer, nehmlich: 1) weiches Waſſer (dem reinen Waſſer am nächſten kommend); 2) hartes Waſſer (vorzüglich kohlenſauren und ſchwefelſauren Kalk enthaltend, aber ſonſt frei von Gehalt an eigentlichen Salzen, das gewöhnliche Trinkwaſſer); 3) Kalk-

---

ſtoffgas, aber viel *Stickgas* antraf; ſo kann man mit Recht die Angaben der Schriftſteller, namentlich Kirwans, über das Vorkommen des gek. Waſſers in Mineralwaſſern in Zweifel ziehen. Freylich war Herr Hermbſtädt glücklicher, da es ihm ein Leichtes ward, durch Detonationsverſuche im Voltaiſchen Eudiometer das *gekohlte Waſſerſtoffgas* in einem Schwefelwaſſer bey Dobberan auszumitteln. (S. Beſchreibung und phyſikaliſch-chemiſche *Zergliederung* (man ſollte demnach nur *anatomiſche* Unterſuchung erwarten) der Schwefel-, Eiſen- und muriatiſchen Bitterſalzquellen in Dobberan von S. Fr. Hermbſtädt. Berlin, 1823.) Was läßt ſich nicht aber alles das Papier gefallen! hat es ſich ja einſt von demſelben Experimentator gefallen laſſen müſſen, der gelehrten Welt zu verkündigen, daß *ein Pfund Braunſtein*, nachdem er in der *Glühehitze* 1430 rheinländiſche Duodecimal-Kubikzölle Sauerſtoffgas abgegeben, *nichts an Gewicht verloren habe*. (S. deſſen phyſ. chem. Verſuche und Beobachtungen I. S. 37 fg.) Wir müſſen alſo erſt noch die Beſtätigung dieſer Behauptung durch einen andern zuverläſſigen Forſcher erwarten, um ſo mehr, da noch andere Aufſtellungen in jener Analyſe uns einen gerechten Verdacht gegen die Zuverläſſigkeit der Reſultate einflößen.

waſſer (durch einen ſehr anſehnlichen Gehalt von kohlenſaurem Kalk ausgezeichnet, und daher incruſtirend; 4) Kieſelwaſſer (mit bedeutendem Gehalt an Kieſelerde in Verbindung mit wenigem Salze); 5) Sauerwaſſer (viel Kohlenſäure und verhältnißmäßig wenig Salze enthaltend. 6) Eiſenwaſſer oder Stahlwaſſer (Kohlenſäure, kohlenſ. Eiſen und Salze enthaltend). 7) Saliniſche Waſſer (vorzüglich verſchiedene kohlenſ. ſchwefelſ. und ſalzſ. Salze enthaltend). 8) Natronwaſſer (kohlenſ. Natron in Menge und in Verbindung mit mehr oder weniger ſalzſ. Natron und einigen andern Salzen enthaltend). 9) Kochſalzwaſſer (mit vorwaltendem Kochſalz nebſt manchen andern erdigen, kaliſchen (alkaliſchen), und metalliſchen (?) Salzen). 10) Meerwaſſer (Verbindung von vorherrſchendem ſalzſ. Natron und ſalzſ. Talk). 11) Bitterwaſſer (vorwaltender ſchwefelſ. Talk mit andern erdigen und kaliniſchen (alkaliſchen) Salzen. 12) Salpeterwaſſer (mit vorwaltendem ſalpeterſauren Kali). 13) Boraxwaſſer (Borax mit Kochſalz und andern Salzen). 14) Alaunwaſſer (ſchwefelſ. Thon gemeiniglich in Verbindung mit ſchwefelſ. Eiſenoxydul enthaltend). 15) Vitriolwaſſer (mit vorwaltendem ſchwefelſauren Eiſenoxydul in Verbindung mit andern, gewöhnlich ſchwefelſ. Salzen). 16) Kupferwaſſer oder Zementwaſſer (mit ſchwefelſ. Kupfer und ſchwefelſ. Eiſenoxydul). 17) Schwefelwaſſer (ausgezeichnet durch ihren Schwefelwaſſerſtoff und außerdem Verbindungen deſſelben mit Kalk oder Natron und andere Salze enthaltend). 18) Schwefelſäurewaſſer (freie Schwefelſäure und wohl auch ſchweflige Säure und ſchwefelſaure Salze enthaltend). 19) Salzſäurewaſſer (mit freier Salzſäure).

Von dieſen 19 Arten Waſſer gehören indeſſen zu den Mineralwaſſern im engern Sinne, welche zum arzneilichen Gebrauch dienen, nur das Sauerwaſſer, Ei-

ſenwaſſer, Saliniſche Waſſer, Natronwaſſer, Bitterwaſſer, Meerwaſſer und Schwefelwaſſer.

Es ſind überhaupt bis jetzt in Waſſern aller Art folgende fixere, nicht gasförmig darzuſtellende, Beſtandtheile gefunden werden:

Von Säuren: Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure, Phosphorſäure, Eſſigſäure (beide letztere von Einhof in Moorwaſſern) und Boraxſäure.

Von Salzen im weiteſten Sinne: kohlenſaure Salze mit Grundlagen des Kali *), Natron, des Ammoniak, des Strontians, Kalks, der Talkerde, des Eiſenoxyduls und Manganoxyduls; ſchwefelſaure Salze mit Grundlagen des Kali, Natron, Ammoniaks, Kalks, der Talkerde, der Thonerde, des Eiſenoxyduls und des Kupferoxyds; ſalpeterſaure Salze mit Grundlagen des Kali, Kalks, der Talkerde und Thonerde; ſalzſaure Salze mit Grundlagen des Kali, Natron, des Ammoniaks **), Kalks, der Talkerde, Thonerde, des Eiſenoxyduls und Manganoxyduls; boraxſaure Salze mit Grundlage des Natron; phosphorſaure Salze mit Grundlage des Kali ***), des Natron, des Kalks und der Thonerde; flußſaure mit Kalk; hydrothionſaure Salze mit Grundlage des Natron, Kalks.

Von Erden: Thonerde und Kieſelerde.

*) Auf die kalihaltigen Salze hat vorzüglich Berz. in der Analyſe des Adolfsberger Mineralwaſſers (Gehl. J. d. Ch. u. Ph. I. 1.) aufmerkſam gemacht.

**) ſalzſaurer Baryt wird noch von Kirwan aufgeführt, exiſtirt aber gewiß nicht.

***) Zwar ſehr ſelten, aber von Berz. im Adolfsberger Waſſer entdeckt, ohne Zweifel herrührend von der Zerſetzung des von der Verweſung der Pflanzen zurückgebliebenen phosphorſauren Kalks durch kohlenſaures Kali.

Außerdem ſind noch Harz, Bergöl, vegetabiliſcher und thieriſcher (?) Extractivſtoff als Beſtandtheile angegeben worden. Schwefellaugenſalz, Schwefelkalk, geſchwefelte Talkerde (die zwar Kielmeyer aufführt, die aber in jeder Hinſicht problematiſch iſt) exiſtiren als ſolche gewiß nicht in Mineralwaſſern.

235. Die Unterſuchung der Mineralwaſſer würde ihre ſehr großen Schwierigkeiten haben, oder wenigſtens ſehr weitläuftig ausfallen, wenn die meiſten dieſer Beſtandtheile vereinigt in ihnen vorkämen. Glücklicher Weiſe für den Analytiker finden ſich in den eigentlichen Mineralwaſſern nur die wenigſten jener Beſtandtheile, und im Allgemeinen hat er faſt nur zu erwarten: 4 kohlenſaure Salze, nehmlich mit Natron-, Kalk-, Talk- und Eiſenoxydul-Grundlage; 3 ſchwefelſ. Salze mit Natron-, Kalk- und Talk-Grundlage; 3 ſalzſaure Salze, mit Natron-Kalk-, und Talk-Grundlage; außerdem Extractivſtoff und Kieſelerde, und nur in einer beſondern Klaſſe derſelben etwa auch noch hydrothionſaure Salze. Auf dieſe am häufigſten vorkommenden Salze wird daher in der Folge unſer Augenmerk ausſchließend gerichtet ſeyn. Anderer Waſſer, die jene ſeltenen Beſtandtheile enthalten, Zuſammenſetzung wird der Chemiker nach den früher ſchon gegebenen Regeln, ſo wie den Methoden, die für die gewöhnlichen Mineralwaſſer gelten, nicht weniger auszumitteln im Stande ſeyn.

236. Vorläufige Unterſuchung der Mineralwaſſer durch Reagentien.

Auch hier muß der eigentlichen quantitativen Analyſe die qualitative oder die Prüfung durch Reagentien vorangehen. Im Allgemeinen hat man bei dieſer Prüfung die Menge derſelben unnütz gehäuft, indem man neben ſolchen, die bereits ganz ſichern Ausſchlag gaben,

noch ſolche wählte, die ſich weniger entſcheidend zeig=ten *). Doch mag man zum Ueberfluſſe auch wohl einige gleich empfindliche für einen und denſelben Stoff zugleich gebrauchen, damit die durch ſie geſchehende An=zeige deſto größere Zuverläſſigkeit erhalte. Im Allge=meinen läßt ſich für die durch Reagentien geſchehene Prüfung noch bemerken, daß ſie mit dem friſchen, und mit dem gekochten Mineralwaſſer vorgenommen werden muß, auch erhält man durch einige und bei Mineralwaſſern, die von einzelnen Beſtandtheilen nur geringe Spuren enthalten, eine beſtimmte Anzeige nur nach vorhergegangener Concentration des Mineralwaſſers durch Abrauchen.

Dieſe Prüfung wird ſich am beſten nach den Be=ſtandtheilen ſelbſt, die durch die Reagentien angezeigt werden, darſtellen laſſen.

1) Freie Kohlenſäure, a) durch Lackmus=tinctur und Lackmuspapier, die von dem friſchen Mineralwaſſer geröthet werden, nicht aber von dem gekochten — b) eben ſo durch die ſehr blaßgefärbte Ro=ſentinktur, die davon geröthet wird — c) durch Kalkwaſſer, beſonders wenn beim erſten Zumiſchen einer kleinen Menge und Umſchütteln die entſtandene Trübung wieder verſchwindet, bei fortgeſetztem Zugießen aber wieder zum Vorſchein kömmt, im gekochten und kalt filtrirten dagegen nicht erſcheint (nur bei reichlichem Gehalte an Talkſalzen würde dann noch ein Nieder=

*) Wie unnütz dadurch oft die Schriften über Mineralwaſſer angeſchwellt werden, davon giebt Hermbſtädt's oben ange=führte Schrift ein auffallendes Beyſpiel, wo auf 5 Seiten die Verſuche mit 8 Reagentien erzählt ſind, um den Schwefelwaſſerſtoff zu erkennen, der bey ſeiner großen Menge in dem Waſſer ſich ſchon vernehmlich genug dem Geruchsſinn auf einer weiten Strecke offenbaren müßte.

ſchlag zum Vorſchein kommen, der ſich aber nicht körnig, ſondern mehr locker und ſehr langſam abſetzt). Man unterſcheidet ganz freie und halbverbundene Kohlenſäure, welche letztere nehmlich in der Menge vorhanden iſt, um mit den kohlenſauren Erdſalzen ſaure Verbindungen zu geben und ſie in Auflöſung zu erhalten. Daß bloß dieſes Quantum von Kohlenſäure in einem Mineralwaſſer enthalten ſey, erkennt man daran, wenn der durch den Zuſatz eines kleinen Antheils von Kalkwaſſer entſtandene Niederſchlag beim Umſchütteln nicht wieder verſchwindet, auch der durch mehr Kalkwaſſer erzeugte durch das Zugießen einer andern Portion des Mineralwaſſers nicht wieder aufgelöſt wird.

2) Schwefelwaſſerſtoff.

Er wird faſt am ſicherſten durch den Geruch erkannt. Dieſer zeigt ſelbſt dieſen Beſtandtheil noch an, wo die empfindlichſten Reagentien darauf keinen Ausſchlag mehr geben (ſo im Porlaerwaſſer nach Berzelius, Gehlens J. d. Ch. I. 13. in der ſogenannten Schwefelquelle von Bramſtedt nach meiner eigenen Unterſuchung *), in den Oldesloer Salzquellen nach Eimbke). Sonſt wird er erkannt a) durch Lackmuspapier, das erſt roth, dann weiß wird; b) durch Blattſilber, das mit dem Waſſer übergoſſen gelblich, oder gar braun anläuft; c) durch metalliſches Queckſilber, das eben ſo verändert wird; d) durch baſiſches ſalpeterſaures Wismuthoxyd (Magisterium Bismuthi), das mit dem Mineralwaſſer in Berührung ſeine Farbe ins Gelbe und Graubraune verändert, nach meinen Verſuchen das empfindlichſte Reagens; e) durch mit Ammoniak überſetztes ſalpeterſaures Silber, das auch bei ſehr

*) Ueber die Mineralquellen bei Bramſtedt. Altona, 1810.

geringem Gehalt, der durch a, b, c, f, und g nicht mehr angezeigt wird, nach einiger Zeit einen bräunlichen Niederſchlag giebt; f) durch eſſigſaures Blei, das nach Maßgabe deſſelben mit mehr oder weniger dunkler, ſelbſt beinahe ſchwarzer Farbe niedergeſchlagen wird. Enthält das Mineralwaſſer, wie ſehr häufig, auch ſchwefelſ. Salze, ſo kann bei zu reichlichem Zuſatze des eſſigſ. Bleis das entſtandene Schwefelblei durch ſchwefelſ. Blei ſo umhüllt werden, daß ſeine Farbe kaum zum Vorſchein kömmt; g) durch concentrirte Salpeterſäure, welche das Waſſer milchig macht durch Oxydiren des Waſſerſtoffs und Ausſcheidung des Schwefels, die jedoch nur bei anſehnlicherem Gehalte einen Ausſchlag giebt; h) durch ſchweflige Säure, die auf ähnliche Weiſe wirkt. Auch Papiere mit Metallſolutionen (ſ. Hydrothionſäure im erſten Bande, S. 143) werden gefärbt. In dem ſtark gekochten Waſſer, wenn es bloß geſchwefelten Waſſerſtoff und keine hydrothionſauren Salze enthält, bleiben alle jene Reactionen aus. Schwefelwaſſerſtoffhaltige Waſſer werden an der Luft milchicht, am Ende nach Abſatz des Schwefels wieder klar.

3) Sauerſtoffgas durch ſchwefelſaures Eiſenoxydul, das (beim Daſeyn von Erdſalzen, die wohl nie fehlen) einen grünlichen Niederſchlag giebt, der im Innern des Waſſers und nicht bloß von der Oberfläche aus, bräunlich wird.

4) Schwefligſaures Gas durch liquide Hydrothionſäure, die eine milchichte Trübung hervorbringt — durch vermittelſt Säure geröthetes Roſenpapier, das entfärbt wird.

5) Stickgas nur durch weitere Unterſuchung der

durch das Kochen aus dem Mineralwaſſer entwickelten Gasarten.

6) Kohlenſaure Salze a) durch die concentrirte Schwefelſäure und Salzſäure, welche reichliche Luftblaſen entwickeln; b) durch Kalkwaſſer, welches auch in dem aufgekochten und filtrirten Mineralwaſſer einen nicht flockigten, ſondern mehr körnigten Niederſchlag bewirkt.

α) Kohlenſaure Laugenſalze (gewöhnlich kohlenſaures Natron) a) durch Curcumapapier, das durch das gekochte Mineralwaſſer rothbraun gefärbt wird, auch bei einem nicht über $\frac{1}{7000}$ gehenden Gehalt, welche Färbung um ſo ſtärker ausfällt, je mehr das Mineralwaſſer eingekocht wird — noch auffallender durch die Röthung des Rhabarberpapiers; b) durch Galläpfeltinctur, die zu einigen Tropfen zum Mineralwaſſer hinzugemiſcht, nach einiger Zeit eine ſchön grüne Farbe hervorbringt, auch wenn die Menge deſſelben nur $\frac{1}{5000}$ beträgt. Die kohlenſaure Talkerde bewirkt zwar auch eine grüne Färbung, doch mehr ins Braune ſich ziehend, die aber, wenn ſie von dieſer abhängt, bey ſtark eingekochtem Mineralwaſſer nicht zugenommen hat, während ſie dann ſchneller und auffallender zum Vorſchein kömmt, wenn kohlenſ. Laugenſalz Theil daran hatte. Ob das Alkali kohlenſ. Natron, Kali oder Lithon ſey, kann nur mit Sicherheit durch die bei der quantitativen Analyſe vorzunehmenden Operationen ausgemittelt werden. Kohlenſaures Ammoniak erkennt man durch den Geruch, der ſich beim Kochen verſtärkt, und durch die weißen Nebel eines mit concentrirter Eſſigſäure befeuchteten darüber gehaltenen Glasſtabes.

β) Kohlenſauren Kalk durch eine mehr oder weniger ſtarke weiße Trübung, welche kleeſaures Ammoniak im friſchen Mineralwaſſer hervorbringt, und die im gekochten und kalt filtrirten Mineralwaſſer entweder ganz fehlt oder ſchwächer iſt (wenn zugleich andere Kalkſalze ſich darin befinden) — durch eine weiße Trübung beim Aufkochen des Mineralwaſſers.

γ) Kohlenſaure Talkerde durch ſaures phosphorſaures Ammoniak, welches eine weiße Trübung in dem gekochten und filtrirten Mineralwaſſer bewirkt.

δ) Kohlenſaures Eiſenoxydul a) durch eiſenblauſaures Kali, das erſt eine grünliche, beim Zutritt der Luft allmählig ins Blaue übergehende Farbe im Mineralwaſſer entwickelt; b) durch Galläpfeltinktur, welche eine Purpurfarbe hervorruft, die ins Dunkelblaue übergeht — Farbenveränderungen, welche in dem aufgekochten und kalt filtrirten Mineralwaſſer nicht mehr zum Vorſchein kommen*); c) durch blauſaures Eiſenoxyd Kali, das ſogleich eine blaue Farbe zum Vorſchein bringt; d) auch durch die allmählige Bildung einer regenbogenfarbig ſchillernden röthlichen Haut auf der Oberfläche des Mineralwaſſers. Die Galläpfeltinktur zeigt noch $\frac{1}{20}$ Gran kohlenſ. Eiſenoxydul in einem Pfunde eines Mineralwaſſers an.

ε) Kohlenſaurer Manganoxydul durch einen weißen an der Luft allmählig ins Roſenrothe übergehenden Niederſchlag, den hydrothionſaures Ammoniak her-

---

*) Iſt zu wenig Eiſen da, als daß die Galläpfeltinctur allein daſſelbe anzeigt, ſo tritt obige Reaction ein, wenn nach Phillips Kalkwaſſer oder noch beſſer kohlenſ. Kalk in kohlenſ. Waſſer aufgel. zugeſetzt wird.

vorbringt. (vgl. Frieſe und Fiſcher in Trommsd. N. J. VII. 1. p. 65.)

7) Schwefelſaure Salze a) durch ſalzſauren oder ſalpeterſ. Baryt, der auch bei einem Gehalt von $\frac{1}{100000}$ eines ſchwefelſ. Salzes noch eine weißliche Trübung bewirkt, nachdem vorher etwas Salpeterſäure bis zu kleinem Ueberſchuſſe hinzugeſetzt worden; b) durch eſſigſ. Blei, das einen weißen Niederſchlag bewirkt, der in verdünnter Salpeterſäure ſich nicht wieder auflöſt.

α) Schwefelſaures Natron durch ſeine eigenthümliche Kryſtalliſation in plattgedrückten Säulen beim Abrauchen bis zu einem geringen Rückſtande und Abkühlen.

β) Schwefelſaurer Kalk durch die Blättchen, welche ſich beim Abrauchen allmählig abſetzen — durch den Niederſchlag, welchen Alkohol verurſacht, nachdem das Mineralwaſſer auf $\frac{1}{4}$ abgeraucht worden.

γ) Schwefelſaure Talkerde durch den bittern Geſchmack, durch die kleinen Nadeln, welche in dem durch Abrauchen ſehr concentrirten Waſſer, und zwar ſpäter als jene größern Kryſtalle des ſchwefelſauren Natrons, ſich herauskryſtalliſiren.

δ) Schwefelſaures Eiſen durch die oben beim kohlenſauren Eiſenoxydul angeführten Reactionen, wenn ſie auch im gekochten Mineralwaſſer eintreten.

8) Salpeterſaure Salze a) durch Ausziehen des durch Abrauchen erhaltenen Rückſtandes des Mineralwaſſers mit ſtarkem Weingeiſt, Verdunſten deſſelben, und Werfen auf eine glühende Kohle durch das eintretende Verpuffen des Rückſtandes; b) durch Auflöſung von etwas Blattgold, wenn zu dieſem Rückſtande Schwefelſäure hinzugeſetzt wird, vorausgeſetzt, daß zugleich

ein ſalzſaures Salz mit vorhanden iſt, das ſonſt zuvor hinzugeſetzt werden muß. (vgl. Wollaſton und Marcet in Phil. Trans. 1822. 452.)

9) Salzſaure Salze a) durch ſalpeterſaures Silber, durch bloße weiße Trübung bis zum reichlichen, faſt käſigten Niederſchlag, der im Ammoniak ſich wieder auflöſt; b) durch eine ähnliche Veränderung, welche das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul hervorbringt.

α) Kochſalz durch den mehr ſalzigen Geſchmack, und durch die merkliche Salzhaut, welche ſich beim Abrauchen an der Oberfläche bildet.

β) Salzſaures Kali durch die in der Mutterlauge des Mineralwaſſers, nachdem die Salze größtentheils heraus kryſtalliſirt ſind, durch Weinſteinſäure erzeugten kryſtalliniſchen Körner von Weinſtein und den citronengelben Niederſchlag durch ſalzſ. Platinoxyd.

γ) Salzſaurer Kalk durch Ausziehen des Rückſtandes mit abſolutem Alkohol, Verdunſten deſſelben und Wiederauflöſen im Waſſer, wenn kleeſaures Kali eine weiße Trübung darin hervorbringt.

δ) Salzſaure Talkerde, wenn in demſelben Falle Phosphorſäure bei überſchüſſigem Ammoniak einen Niederſchlag bewirkt — auch durch Kalkwaſſer, das die Auflöſung weiß trübt.

10) Phosphorſaure Salze, namentlich phosphorſaures Kali (von Berz. im Adolfsberger Waſſer gefunden), wenn in dem durch Kochen etwas concentrirten Waſſer Kalkwaſſer einen Niederſchlag bewirkt, der ſich ſchnell zu Boden ſetzt, und in Säuren ſich ohne Aufbrauſen auflöſt; auch durch ſalzſauren Kalk, der unter dieſen Umſtänden gleichfalls einen in Säuren leicht auflöslichen weißen Niederſchlag bewirkt.

11) Hydrothionſaure Salze, wenn die bei der Prüfung auf Hydrothionſäure angeführten Metall-auflöſungen auch in dem gekochten und kalt filtrirten Mineralwaſſer die dort beſchriebenen Veränderungen her-vorbringen.

12) Kieſelerde iſt unmittelbar durch Reagentien nicht erkennbar, offenbart ſich aber durch den Rückſtand, den man erhält, wenn die nach dem Abrauchen des Mineralwaſſers zurückgebliebene Salzmaſſe nach der Reihe durch Alkohol, Waſſer und Säuren ausgezogen worden iſt. Manche Kieſelerde, die in Mineralwaſſern gefunden worden iſt, möchte von dem Angriffe auf die gläſernen Gefäße, in welchen etwa das Waſſer abgeraucht worden, hergerührt haben.

13) Extractivſtoff a) durch die mehr oder we-niger auffallende bräunliche Farbe, welche das bis zu einem kleinen Rückſtande abgerauchte Mineralwaſſer zeigt; b) durch die weinrothe Farbe, welche das ſalpeterſaure Silber auch beim Ausſchluſſe des Lichts bewirkt.

c) Durch Alaun, oder noch beſſer durch eſſig-ſaure Alaunerde, wenn nach vorhergegangener Neu-traliſirung des Mineralwaſſers durch etwas Salpeterſäure und Aufkochen eine Trübung und Abſatz erfolgt*).

237. Quantitative Zerlegung. Beſtimmung der gasförmigen Beſtandtheile.

Die eigentliche quantitative Zerlegung zerfällt, wel-chen Weg man nun auch ferner einſchlagen will, in das doppelte Hauptgeſchäft a) der Beſtimmung der gasför-migen b) und dann der übrigen Beſtandtheile.

---

*) ſo z. B. im Adolfsberger Waſſer nach Berz. J. d. Ch. u. Ph. I. S. 10.

1) Beſtimmung des Gehalts an kohlenſaurem Gas und des etwa zugleich vorhandenen Gehalts an Sauerſtoffgas und Stickgas.

Hat man ſich durch vorläufige Verſuche überzeugt, daß das Mineralwaſſer kein Schwefelwaſſerſtoffgas enthält, ſo iſt das Verfahren im Ganzen einfacher. Man kann das kohlenſ. Gas entweder als ſolches austreiben, und nach ſeinem Volumen beſtimmen, oder in einer neuen Verbindung darſtellen, und darnach berechnen.

a. Erſte Methode.

Da bei den Mineralwaſſern die Beſtimmung des Volumens des darin frei enthaltenen, durch bloße Hitze auszutreibenden, kohlenſ. Gaſes gegen das Volumen des Waſſers der eigentliche Zweck iſt, und darnach auch die Gewichtsbeſtimmung leicht gemacht werden kann, ſo thut man am beſten, wenn man zur Aufnahme des Mineralwaſſers, aus welchem durch Hitze das Gas ausgetrieben werden ſoll, ein Gefäß nimmt, deſſen Inhalt nach ſeinem Verhältniß gegen den Inhalt des eingetheilten Glascylinders, in welchem das Gas über dem Queckſilber aufgefangen werden ſoll, vorher genau beſtimmt worden iſt; denn die Uebertragung in die Sprache jedes andern Gewichts- oder Volumen-Maßes iſt dann leicht, da man das Gewicht des Waſſers unter einem beſtimmten Volumen genau kennt, wenn ſein ſpecifiſches Gewicht (deſſen Beſtimmung immer vorangehen muß) bekannt iſt, und eben ſo das Gewicht des erhaltenen kohlenſ. Gaſes, vorausgeſetzt, daß der Barometerſtand und die Temperatur, unter welchen daſſelbe das gegebene Volumen hat, gehörig berückſichtiget ſind. Am beſten bedient man ſich daher zum Entbindungsgefäße einer nicht zu großen (höchſtens 12 Kubikzoll oder 8 Unzen haltenden) mit einem kurzen Halſe verſehenen Glaskugel,

deren Inhalt bis an den kurzen Hals in Raumtheilen des graduirten Cylinders genau beſtimmt wird*); in den Hals wird ein Kork genau gepreßt, ſo daß er denſelben ganz ausfüllt, und durch den Kork geht eine etwa 3‴ weite Glasröhre, welche ſo gebogen iſt, daß ihr aufwärts ſtehendes Ende bequem unter den Trichter der Queckſilberwanne gebracht werden kann. Kann die Unterſuchung an Ort und Stelle vorgenommen werden, was unſtreitig die einzige richtige Art iſt, um den Gehalt an gasförmigen Beſtandtheilen genau auszumitteln, ſo wird eine ſolche Kugel unter den Waſſerſpiegel gehalten, ganz angefüllt, auch die Röhre, welche in den Kork luftdicht eingekittet iſt, unter dem Waſſer gefüllt, und der Kork noch unter demſelben hineingepreßt, und der kleine Apparat ſogleich nach dem Orte gebracht, wo die weitere Operation vorgenommen werden ſoll**). Hat man einen guten Kork ausgewählt, ſo ſchließt dieſer für ſich allein ſchon luftdicht genug, ſonſt aber kann man noch mit etwas Gypskitt oder ungelöſchtem Kalk mit Eiweiß die äußern Fugen verwahren, den man auch gehörig trocknen laſſen kann, da, ſo wie die Entbindungsröhre ſich unter dem Queckſilber befindet, an keine Entweichung von Gas zu denken iſt. Die einzige Unannehmlichkeit hiebei iſt, daß ſchon beim Erwärmen des Waſſers derjenige Theil, der ſich in der Röhre befindet, in den Auffangecylinder übergeht, und daß dieſer Uebergang noch reichlicher iſt, wenn das Waſſer zuletzt bis zum Sieden

---

*) Man ſieht leicht ein, daß dieſe Eintheilung nicht nach einem beſtimmten, ſondern nach jedem willkührlichen Maße geſchehen kann.

**) Vergl. auch chem. Analyſe des Kaiſer Franzensbades bei Eger in Böhmen v. Prof. Trommsdorf, in deſſen N. J. d. Ph. IV. 1. vergl. S. 38—40.

erhitzt worden iſt, indem theils dieſer Uebergang durch die noch fortgeſchrittene Ausdehnung des Waſſers veranlaßt wird, theils durch die Waſſerdämpfe ſelbſt, die ſich beim Durchgange durchs Queckſilber verdichten. Hiebei muß dann nach vollſtändigem Erkalten die Menge des übergegangenen Waſſers gehörig berückſichtigt werden, ſoferne daſſelbe einen Theil der Kohlenſäure wieder aufgenommen hat, wobei jedoch der in der Röhre ſelbſt enthalten geweſene Theil nicht in Betracht kömmt. In das Queckſilber des Cylinders nach Trommsdorfs Rath vorher Stückchen von geſchmolzenem ſalzſauern Kalke aufſteigen zu laſſen, um das Waſſer zu abſorbiren, halte ich gerade nicht für nöthig. Die kleinen von dieſer Art zu operiren unzertrennbaren Unannehmlichkeiten, und die davon möglicher Weiſe abhängigen Unrichtigkeiten, ſind meiner Meinung nach nicht zu vergleichen mit den größeren Unrichtigkeiten, die reſultiren, wenn man ſtatt ein kleineres Gefäß ganz zu füllen, eine Retorte oder einen Kolben nur bis zu einem gewiſſen Punkte anfüllt, und nun durch Abziehung des noch in der Retorte enthalten geweſenen Volumens atmoſphäriſcher Luft von dem ganzen Volumen des übergegangenen Gaſes, die Menge des wirklich im Mineralwaſſer enthalten geweſenen beſtimmt. Nicht zu gedenken, daß man in dieſem Falle gewöhnlich mehrere Cylinder zum Auffangen bedarf, wodurch allein ſchon die möglichen Irrthümer vervielfältigt werden, muß man auch das Kochen viel länger fortſetzen, um alle Luft (die nehmlich in dem Gefäße ſelbſt enthalten war) zu verjagen und in den Cylinder überzutreiben, wodurch gleichfalls mehr Waſſer unter den Cylinder gebracht wird. Auch hat die Beſtimmung des etwa mit dem kohlenſauren Gas in dem Mineralwaſſer mit enthalten geweſenen Stickgaſes und Sauerſtoffgaſes beſonders ſeinem gegenſeitigen Ver-

hältniſſe nach weit mehr Schwierigkeit, weil nach Abſonderung des kohlenſauren Gaſes dieſer Antheil mit atm. Luft gemengt zurückbleibt. Endlich läßt ſich das Waſſer in dieſem Falle nicht unmittelbar unter dem Waſſerſpiegel einfüllen, ſondern erſt nachdem es mit einem andern Gefäße geſchöpft worden iſt, wobei ſowohl bei dieſem Schöpfen als beim nachmaligen Einfüllen, bei Mineralwaſſern, die ſehr reich an kohlenſaurem Gaſe ſind, ſtets ein Abgang ſtatt findet, und man alſo den wahren Gehalt nicht erfährt. — Iſt nun alles, wie oben angegeben, gehörig vorgerichtet, ſo wird das Gefäß nun entweder im Sandbade oder bei gehöriger Vorſicht unmittelbar über der Weingeiſtlampe oder über Kohlenfeuer erwärmt, bis es endlich vollkommen kocht. Das hiebei übergehende kohlenſaure Gas war nun entweder ganz frei im Mineralwaſſer enthalten, oder halb verbunden, indem es mit den Baſen Bicarbonate bildete, und dadurch die als Carbonate faſt unauflöslichen Verbindungen auflöslich machte, denn ganz freie Kohlenſäure entweicht ſchon beim erſten Erwärmen, und je mehr ein Mineralwaſſer von ſolcher enthält, um ſo reichlicher iſt die Gasentbindung gleich von Anfange an, die halbverbundene dagegen entbindet ſich erſt bei Erhitzung bis zu + 40 oder 50° R., der kohlenſaure Kalk und das kohlenſ. Eiſenoxydul halten ſich am ſchwächſten zurück, letzteres verwandelt ſich, wenn die Erhitzung beim Zugange der freien Luft geſchieht, gleichzeitig in Eiſenoxyd, und läßt dann auch den Antheil Kohlenſäure, mit welchem es ein Carbonat bildete, fahren, dagegen halten die Talkerde und das Natron dieſen halbverbundenen Antheil, mit welchem ſie ein Bicarbonat conſtituirten, ſtärker zurück, und können nur durch eine nach Verhältniß der Menge Waſſer mehr oder weniger lange

fortgeſetztes Aufkochen davon befreiet werden*), und ſelbſt dadurch nicht vollſtändig, es wäre denn, daß man das Waſſer gänzlich abdampft. Um nun das Volumen des übergegangenen Gaſes für eine beſtimmte Temperatur zu beſtimmen, muß man demſelben hinlängliche Zeit, etwa eine Stunde, laſſen, um die Temperatur der umgebenden Luft anzunehmen, und um daſſelbe — auf den eben vorhandenen Luftdruck zurückzuführen, indem man den Cylinder von der Brücke der Wanne herab ſo tief in das Queckſilber der Wanne eintaucht, bis der Queckſilberſtand außen und innen in eine Ebene fällt, und die noch etwa erforderliche kleine Correction wegen der kleinen Waſſerſäule (von dem mit übergegangenen Waſſer herrührend) vornimmt (ſ. übrigens noch weiter unten das Kapitel von der Zerlegung der Gasarten.) Um nun das übergegangene Gas ſelbſt noch auf ſeine Miſchung weiter zu unterſuchen, hebt man den Cylinder vorſichtig auf einer Glasplatte, die an den untern abgeſchliffenen Rand deſſelben genau paßt, ab, und bringt ihn in ein Gefäß mit hinlänglich concentrirter Barytauflöſung, und ſucht durch zweckmäßige Bewegung dieſelbe mit dem Gas in ſo viele Berührungspunkte wie möglich zu bringen. In allen den Fällen, in welchen das Gas ein beträchtliches Verhältniß gegen das Volumen des Mineralwaſſers hat (wenigſtens das halbe Volumen beträgt), wird

*) Wenn man gewöhnliche kohlenſaure Talkerde durch überſchüſſige Kohlenſäure in Waſſer auflöſt, ſo kann man wiederholt durch wiederholtes Kochen Trübung und Ausſcheidung von kohlenſaurer Talkerde bewirken, wenn man das getrübte Waſſer jedesmal wieder filtrirt, und dieſer Erfolg ſcheint gleichſam nicht eher ganz aufzuhören, als bis das Waſſer durch das wiederholte Kochen und Abdampfen ſehr concentrirt geworden iſt. Ueber einige hiebei vorkommende Erſcheinungen ſ. weiter unten.

daſſelbe gänzlich verſchluckt werden, und wenn der Antheil vom übergegangenen Gaſe weniger beträgt, wird ein Rückſtand bleiben, der dann durch eine Stange Phosphor oder durch das Waſſerſtoffgaseudiometer auf ſeinen Gehalt an Sauerſtoffgas geprüft wird, womit ſich auch der Antheil an Stickgas ergiebt. In den meiſten Fällen iſt es indeſſen hinreichend, dieſen Rückſtand durch Salpetergas zu prüfen, indem man gleichzeitig einen vergleichenden Verſuch mit atmoſphäriſcher Luft macht.

Statt über Queckſilber, das Gas über Mandelöl aufzufangen, wie Berz. bei Unterſuchung des Adolfsberger Waſſers gethan hat, iſt durchaus nicht rathſam, da die fetten Oele nach Sauſſure's Verſuchen ſogar noch mehr kohlenſaures Gas verſchlucken als das Waſſer*). Eher möchte eine geſättigte Auflöſung von ſalzſ. Kalk anwendbar ſeyn, die von allen durch Sauſſure unterſuchten Flüſſigkeiten (mit Ausnahme des Queckſilbers) am wenigſten verſchluckt, nehmlich nur $\frac{1}{4}$ ihres Volum. und zwar nur höchſt langſam. Auch eine kochend heiß angewandte conc. Auflöſung von Kochſalz könnte im Nothfalle aushelfen, nur wäre es ſehr unpaſſend, das Gas erſt bis zur Temperatur der umgebenden Luft abkühlen zu laſſen, weil in dieſer Zeit ein nicht genau beſtimmbarer Antheil von der Flüſſigkeit verſchluckt werden würde. Bei bekannter Temperatur der Schwerflüſſigkeit iſt ja die Correction des Gasvolumens leicht (ſ. u.)

b. Zweite Methode.

Da die erſte Methode einen Queckſilberapparat vorausſetzt, der theils koſtbar theils ſchwer zu transportiren iſt, auch große Behutſamkeit erfordert, ſo haben

---

*) Gilberts Annalen. N. F. XVII. S. 172.

einige die Methode empfohlen, das kohlenſaure Gas durch Kalkwaſſer oder Barytwaſſer, oder auch wie Thenard durch eine concentrirte, mit Ammoniak verſetzte Auflöſung von ſalzſaurem Kalk (wo das Ammoniak zunächſt das kohlenſ. Gas anzieht, und dann durch doppelte Wahlverwandtſchaft der kohlenſaure Kalk gebildet wird) durchzutreiben, und es auf dieſe Weiſe zu verdichten und nach der Menge des erhaltenen kohlenſ. Kalks oder Baryts zu berechnen. Wo auf ein etwaiges Gasreſiduum nicht Rückſicht zu nehmen iſt (wie in allen viel Kohlenſäure enthaltenden Mineralwaſſern), halte ich dieſe Methode allerdings für anwendbar. Im übrigen verfährt man, wie nach der erſten Methode, nur daß hier eine zweiſchenklige Röhre die Verbindung zwiſchen der Glaskugel und einer zweihalſigen Woulfiſchen Flaſche macht, in deren Auflöſung der eine Schenkel hinlänglich tief eingetaucht ſeyn muß. Damit kein Antheil von kohlenſaurem Gas unverſchluckt bleibe, iſt es rathſam, die erſte Flaſche noch mit einer zweiten mit der geeigneten Flüſſigkeit gefüllten Flaſche zu verbinden. Bei Anwendung von Kalk- oder Barytwaſſer muß man vorzüglich darauf ſehen, daß eine hinlängliche Menge davon angewendet werde, damit nicht etwa ein Theil Kohlenſäure unverbunden bleibe, der ſogar einen verhältnißmäßigen Theil von niedergeſchlagenem kohlenſ. Kalk oder Baryt wieder auflöſen würde, in welcher Hinſicht bei Anwendung des Kalkwaſſers die Regel gilt, daß die 6fache Menge des zu unterſuchenden Mineralwaſſers angewandt werde, von Barytwaſſer aber die gleiche Menge und von ſalzſaurer Kalkauflöſung die Hälfte hinreicht; auch muß man bei Abtrennung des erzeugten kohlenſ. Kalks odee Baryts vom noch übrigen etwa unzerſetzten Kalk- oder Barytwaſſer den Zugang der Luft ſorgfältig abhalten, damit nicht auf Unkoſten der Kohlenſäure der

Atmoſphäre ſich kohlenſ. Kalk oder Baryt bilde. Zu dieſem Behuf verſchließt man nach vollendeter Operation die Woulfiſche Flaſche ſorgfältig, läßt den Niederſchlag ſich vollkommen abſetzen, decantirt die überſtehende Flüſſigkeit oder hebt ſie ſorgfältig durch den Stechheber ab, und bringt durch Ausſpühlen mit Waſſer den Niederſchlag aufs Filter, den man noch mit etwas deſtillirtem Waſſer ausſüßt, und dann in einer Hitze, die nicht bis zum dunkeln Rothglühen ſteigen darf, trocknet. Wenn ein Theil kohlenſ. Kalk, welches öfters geſchieht, an der innern Seite der Flaſche kryſtalliſirt hat, ſo muß er, nachdem die Flüſſigkeit aus der Flaſche wohl ausgeſpühlt worden iſt, mit Salzſäure aufgelöſt und aus der neutraliſirten Auflöſung mit kleeſaurem Ammoniak niedergeſchlagen, und dieſer Niederſchlag auf daſſelbe Filter mit dem Uebrigen genommen werden. Bei dem nachherigen gelinden Glühen verwandelt ſich dieſer kleeſaure Kalk gleichfalls in kohlenſauren.

Vogel hat indeſſen gefunden, daß wenn man Mineralwaſſer zu unterſuchen hat, die nur eine kleine Menge Kohlenſäure enthalten, dieſe Methode nur unter gewiſſen näher anzugebenden Bedingungen zum Ziele führt. Er fand nehmlich, daß, als er eine Auflöſung von 1 Theil ſalzſ. Kalks oder ſalzſ. Baryts (den Einige auch ſtatt des ſalzſ. Kalks in Vorſchlag gebracht haben) in 9 Theilen Waſſer bereitete, und eine Unze Aetzammoniak, welches 3 — 4 Kubikzolle kohlenſ. Gaſes verſchluckt hatte, zu jener Auflöſung hinzufügte, doch keine Trübung erfolgte. Eine Auflöſung von ſalzſ. Baryt mit der Hälfte ihres Gewichts Aetzammoniakflüſſigkeit verſetzt, wurde in einen 8 Kubikzolle kohlenſ. Gas haltenden Glascylinder über Queckſilber gebracht, es wurden zugleich 2,7 Kz. abſorbirt, ohne die geringſte Trübung, nachdem 3 Kz. verſchluckt waren,

fing das Undurchſichtigwerden an; als alle 8 Kz. verſchluckt waren, fand doch nur ein geringer Niederſchlag ſtatt. Erſt bey Erhitzung der filtrirten Flüſſigkeit bis zum Kochen erfolgte noch eine bedeutende Abſonderung von kohlenſ. Baryt. Nur wenn viel Kohlenſäure abſorbirt wird, oder die Auflöſungen mehrere Tage ſtehen gelaſſen wurden, wurden die kohlenſ. Erden gänzlich ausgefällt. Auch das Kalkwaſſer hält etwas kohlenſ. Kalk zurück. Aber beym Erhitzen bis zum Siedepunkte fällt die kohlenſ. Verbindung gänzlich nieder. Man darf daher bey Anwendung einer mit Ammoniak verſetzten Auflöſung des ſalzſ. Kalks oder Baryts das Aufkochen nicht unterlaſſen. Wahrſcheinlich entſteht hiebey ein relativ auflösliches Doppelſalz aus kohlenſ. Baryt oder Kalk und kohlenſ. Ammoniak, das unter Verflüchtigung des letzteren beim Aufkochen zerſetzt wird. Der ſo abgeſonderte kohlenſ. Baryt gab wenigſtens beim Rothglühen noch etwas Ammoniak ab. (Schw. J. N. R. III. S. 204.)

Nach allen Correctionen und den genaueſten Beſtimmungen der Proportionenlehre ſind 63,18 Gran Nürnb. Medicinalgewicht kohlenſ. Kalk das Aequivalent von 51,5 rhein. Duodecimal Kubikz. kohlenſ. Gas bei einem Druck von 28″ Par. und $12\frac{1}{2}°$ R. oder nach Döbereiner, da ein rheinl. Kubikzoll kohlenſ. Gas bei 10° R. und 28″ Par. Luftdruck 0,5402 Gr. M. G. wiegt, und der kohlenſaure Kalk auf 100 43,61 Kohlenſäure enthält, 100 kohlenſ. Kalk = 80,7 oder 10 = 8,07 und 1 Gran = 0,807 rheinl. Duod. Kubikzoll bei dem angegebenen Luftdruck und Temperatur. Nach Grotthuß iſt ein Kiler oder 50,04 Par. Duodec. Kubikz. bei 0 R. und 28″ Par. Luftdruck das Aequivalent von 1,975 Grammen oder 31,8 Gran Nürnb. M. G. (ſ. auch noch das Kapitel von der Zerlegung gasförmiger Stoffe.) Da vielleicht eine kleine Unrichtig-

keit davon abhängen könnte, daß man den kohlenſ. Kalk nicht gehörig oder auch zu ſtark getrocknet hätte, ſo könnte man ihn auch in ſchwefelſ. Kalk verwandeln, und ſtark glühen, wo dann für 135 Gr. 100 Gr. kohlenſ. Kalk, für welchen obige Beſtimmung der Kohlenſäure als ganz genau zu betrachten iſt, in Rechnung zu bringen wären. Sofern nun das kohlenſaure Gas, da von dem Verhältniſſe ſeines Volumens zu dem des Mineralwaſſers hier die Rede iſt, auf die Temperatur dieſes letztern zurückgeführt werden muß, ſo müßte noch die kleine Correction angebracht werden, welche von dem Unterſchiede der Temperatur des Mineralwaſſers und $12\frac{1}{2}$ oder 10° R. für welche jene zwei Beſtimmungen gelten, abhängt.

Die einzige Schwierigkeit bei dieſer Methode liegt darin, daß ſich leicht etwas kohlenſ. Kalk an die Wandungen des Glaſes anlegt, beſonders wenn das Mineralwaſſer arm an Gas iſt; dieß hat man bei Anwendung des ſalzſauren Kalks mit Ammoniak weniger zu fürchten, auch fällt ſelbſt die kleine Unrichtigkeit, die von der Auflöſung eines freilich ſehr geringen Theils von kohlenſaurem Kalke in der bedeutenden Menge Waſſer des Kalkwaſſers abhängt, hiebei weg.

Bei Anwendung des Barytwaſſers rechnet man für 100 Theile ſcharf getrockneten kohlenſ. Baryt 22,34 Kohlenſäure, und folglich für 100 Gran 40 Kubikzolle bei 28″ Par. Luftdruck und 10° R.

238. Beſtimmung des geſchwefelten Waſſerſtoffgaſes.

Das Schwefelwaſſerſtoffgas läßt ſich nicht wie das kohlenſ. Gas über Queckſilber auffangen, und ſo unmittelbar dem Volumen nach beſtimmen, da es durch das Queckſilber zerlegt wird. Hier bleibt kein anderer Weg

eſſen, als daſſelbe durch Zerſetzung in wägbare Verbindungen zu verwandeln, deren Zuſammenſetzung ſelbſt genau bekannt iſt, um aus dem Gewichte derſelben mittelbar auf das Gewicht des Schwefelwaſſerſtoffes und damit auch ſein Volumen, daſſelbe im gasförmigen Zuſtande gedacht, zu ſchließen. Bergmann *) hat dieſen wichtigen Punkt in ſeiner Anleitung zur Zerlegung der Mineralwaſſer nur flüchtig berührt. 1) Kirwan ſchreibt vor, die Zerſetzung des geſchwefelten Waſſerſtoffs durch Salpeterluft, welche man durch das Mineralwaſſer ſtreichen läßt, zu bewirken und nachdem aller Geruch verſchwunden iſt, einige Tropfen Salpeterſäure hinzuzuſetzen, um die Niederſchlagung der Erden zu verhindern, das Waſſer dann in einer Wärme von 150° Fahrenh. ½ Stunde hindurch zu erhalten, um die Abſcheidung des Schwefels zu bewirken, dann zu filtriren, und den auf dem Filter geſammelten Schwefel gehörig zu trocknen und zu wiegen. Für einen Gran Schwefel rechnet er 3,3 Kubikzoll Schwefelwaſſerſtoffgas. Dieſe Methode iſt umſtändlich durch die Bereitung der Salpeterluft, auch geſchieht die Zerſetzung ſchwerlich ganz vollſtändig, überdieß hat die Abſcheidung und Sammlung des Schwefels ihre Schwierigkeiten. Die Berechnung nach der Menge des Schwefels iſt überdieß ungenau.

2) Fourcroy hat die concentrirte Salpeterſäure vorgeſchlagen, welche den geſchwefelten Waſſerſtoff durch Oxydiren ſeines Waſſerſtoffs zerſetzt, und den Schwefel ausſcheidet. Gegen dieſe Methode gelten dieſelben Einwendungen wie gegen 1., überdieß entſteht bei Zumiſchung der conc. Salpeterſäure Erhitzung, in Folge welcher ein Theil Schwefelwaſſerſtoffgas unzerſetzt entweichen kann, auch würden etwa vorhandene hydrothion-

---

*) Opusc. Vol. I. p. 116.

ſaure Salze mit zerſetzt werden, und der Niederſchlag von Schwefel nicht bloß von dem freien Schwefelwaſſerſtoffe, den man doch eigentlich beſtimmen will, abhängen.

3) Weſtrumb hat eine beſſere Methode vorgeſchlagen in ſeiner Analyſe der Eilſener Waſſer. Man ſoll auf ähnliche Weiſe, wie bei der zweiten Beſtimmungsart des kohlenſ. Gaſes (ſ. o.), das Schwefelwaſſerſtoffgas, das man durch Erhitzuug austreibt, durch eine in einer Woulfiſchen Flaſche vorgeſchlagene Auflöſung von Bleizucker, welche mit Eſſigſäure geſchärft iſt, ſtreichen laſſ·n, wo dann der geſchwefelte Waſſerſtoff vom Bleioxyd zerſetzt wird, und das reducirte Blei mit dem Schwefel als Schwefelblei niederfällt, das auf dem Filter geſammelt, ſorgfältig getrocknet und gewogen wird. Auf 19 Gran des ſo erhaltenen Schwefelblei's rechnet Weſtr. 10 Kubikzolle (nähere Beſtimmungen dieſes Maaßes fehlen!) geſchwefeltes Waſſerſtoffgas *). Der Zuſatz von freier Eſſigſäure iſt nöthig, um zu verhindern, daß das mit übergehende kohlenſ. Gas, was beinahe in allen Schwefelwaſſern zugleich mit vorkömmt, das eſſigſaure Blei nicht zerſetze und die Menge des Niederſchlags durch zugleich mit niederfallendes kohlenſ. Blei nicht vermehrt werde.

Rechnet man mit Berz. auf 100 Gran Schwefelblei 13,45 Schwefel und legt man ferner die auf genauen Verſuchen beruhende Beſtimmung zum Grunde, daß 20 Gran Schwefel = 50,5 rheinl. Duodezkubikz. geſchw. Waſſerſtoffgas unter einem Luftdruck von 28″ Par. und bei 12½° R. ſind, ſo würden jene 19 Gran Schwefelblei 2,55 Schwefel und folglich 6,470 Kubikzolle Schwefelwaſſerſtoffgas anzeigen, was von Weſtrumbs Beſtim-

*) Eilſ. Waſſer. S. 130.

mung weit abweicht. Wie nun Weſtrumb behaupten kann, daß ſeine Berechnung auf einem Mittel von einer Reihe von Verſuchen, welche er mit völlig reinem Schwefelgas und überſaurer Bleiauflöſung unter mancherlei Abänderungen angeſtellt habe, iſt nicht wohl abzuſehen. Wurzer ſucht dieſe Abweichung daraus zu erklären, daß das Schwefelblei unzerſetztes hepatiſches Gas mit verſchlucke, deſſen Menge nach der verſchiedenen Sättigung des Waſſers, der Temperatur und Dauer der Zeit, ſehr verſchieden ausfallen könne *). Indeſſen hat dieſe Annahme die Analogie nicht für ſich, da Schwefelmetalle ſich ſonſt nie mit Schwefelwaſſerſtoff verbinden.

4) Statt des ſauren eſſigſauren Blei's ſchlägt Dörffurt vor, eine in 16 Theilen Waſſer gemachte Auflöſung des eſſigſauren Silbers vorzuſchlagen, aus welcher der geſchwefelte Waſſerſtoff Schwefelſilber niederſchlägt. Für 215 Gr. des wohlgetrockneten Niederſchlags rechnet er 100 Kubikzoll geſchwefeltes Waſſerſtoffgas. Nach der Aequivalententafel iſt indeſſen dieſe Menge offenbar zu hoch angegeben, denn wenn 100 Schwefelſilber 12,95 Schwefel enthalten, ſo ſind 215 = 27,75 Schwefel und dieſe nach dem obigen Verhältniſſe = 70 Kubikz.

Bey Anwendung dieſer beiden Methoden verfährt man übrigens wie bei Beſtimmung des kohlenſ. Gaſes, daß man nehmlich die Glaskugel unter dem Waſſerſpiegel füllt und eine zweiſchenklige Röhre mit einem gut ſchließenden Korke anpaßt, wobei man auf hinlängliche Weite und Höhe der Röhre Rückſicht nehmen muß, damit beim Aufkochen des Waſſers ja nichts in die Woulfiſche Flaſche mit übergeriſſen werde. Anwendung einer Retorte oder eines Kolbens, in welchem ein Theil des Raums mit atmoſphäriſcher Luft gefüllt bliebe, iſt hier

*) Nenndorfer Quelle, S. 123, 124.

vollends zu widerrathen, da ein Theil des Schwefelwaſſerſtoffgaſes unfehlbar dadurch zerſetzt werden würde. Endlich muß man auf gute Verkittung noch ſorgfältiger Bedacht nehmen, da das Schwefelwaſſerſtoffgas noch viel durchdringlicher iſt als das kohlenſ. Gas.

5) Döbereiner *) hat eine noch einfachere und dem erſten Anſcheine nach ſchneller zum Ziele führende Methode vorgeſchlagen. Man ſoll nehmlich das Schwefelwaſſerſtoffgashaltige Waſſer durch ſchwefelſ. ſalpeterſ. oder ſalzſ. Kupferoxyd niederſchlagen, das etwa durch kohlenſaure Alkalien (wozu wir die kohlenſ. Talkerde noch hinzurechnen) mit gefällte kohlenſ. Kupferoxyd in Salzſäure auflöſen, das unaufgelöſt gebliebene Schwefelkupfer auf dem Filter ſammeln, gehörig ausſüßen und gut trocknen. Nach dem Verhältniß ſeiner Zuſammenſetzung aus 15 Schwefel und 30 Kupfer rechnet er für 45 Gran dieſes Niederſchlags 16 Gran oder 40 Rheinl. KZ. Schwefelwaſſerſtoffgas, oder für 1 Gran 0,88 Rheinl. Duod. KZ. Dieſes Verhältniß ſetzt voraus, daß ſich in dieſem Falle ein Bisulphuretum Cupri bilde, für welches nur jenes obige Verhältniß gilt. So weit meine Verſuche gehen, ſcheint ſich auch dieſes wirklich ſo zu verhalten. Ich fand das eſſigſaure Kupferoxyd eben ſo anwendbar, und auch für höchſt kleine Mengen von Schwefelwaſſerſtoff noch hinlänglich empfindlich. Auch Des Foſſes hat das ſaure eſſigſ. Kupfer vorgeſchlagen, und will die Berechnung auf Schwefelwaſſerſtoffgas nach obigem Verhältniſſe des Boſulphurets, nehmlich auf 100 Kupfer 50,836 Schwefel durch eigends angeſtellte Verſuche als genau gefunden haben. Ich kann bey dieſer Gelegenheit nicht unbemerkt laſſen, daß die Herausgeber des Repertoriums für Pharmacie, als ſie

*) Schw. XXIII. S. 83.

im 2ten Stück des XV. Bandes S. 223 im Jahre 1823 dieſe Methode des Herrn Des Foſſes als eine neue bekannt machten, doch billig auf den ſchon früher von mir gemachten gleichen Vorſchlag hätten hinweiſen ſollen. Wann werden wir Deutſche endlich anfangen, uns ſelbſt Gerechtigkeit wiederfahren zu laſſen, wann aufhören, jeden ausländiſchen Brocken in unſern Journalen aufzutiſchen!

Nur läßt ſich gegen dieſe Methode anführen, daß zugleich die hydrothionſauren Salze, die in hepatiſchen Waſſern zugleich vorkommen können, mit zerſetzt werden, und man alſo auf dieſe Weiſe kein reines Reſultet in Beziehung auf die Menge des ungebundenen Schwefelwaſſerſtoffs erhält. Auch oxydirt ſich wohl ein Theil des Kupfers während des Trocknens, und ein Theil des Schwefels ſäuert ſich, wodurch das Gewicht zu groß ausfällt. (Berz. II. 2. p. 752). Da nun auch das geſchwefelte Waſſerſtoffgas ſtets (ſo weit wenigſtens bis jetzt unſere Erfahrungen reichen) in dem Mineralwaſſer mit kohlenſ. Gas verbunden vorkömmt, und dieſes doch auch beſtimmt werden muß, ſo möchte ich doch der unter Nr. 3. und 4. angegebenen Methode den Vorzug geben, indem man alsdann dnrch einen und denſelben Verſuch beide Gasarten beſtimmen kann, wenn man nehmlich in der erſten Woulfiſchen Flaſche eine Auflöſung von ſaurem eſſigſ. Blei, und in der zweiten Barytwaſſer vorſchlägt, und die Gasarten hindurchtreibt, oder auch aus der einen Woulfiſchen Flaſche, in welcher der Schwefelwaſſerſtoff abſorbirt wird, eine Gasleitungsröhre unter einen mit Queckſilber gefüllten Glascylinder gehen läßt, und das kohlenſ. Gas in dieſem auffängt. Hat man keinen Queckſilber-Apparat, ſo kann man auch (wie z. B. Wurzer bei ſeiner neueſten Unterſuchung des Renndorfer Waſſers ge-

than hat, ſ. das Neueſte dar. S. 46 fg.) in einem erſten Verſuche das durch hinlänglich fortgeſetztes Kochen ausgetriebene Gas in einem mit faſt kochend heißer concentrirter Salz-Auflöſung angefüllten Cylinder auffangen, in Anſehung des Beſtimmung des Volumens die nöthigen Correctionen vornehmen, und in einem zweiten Verſuche das Gas, ehe es in dem Cylinder aufgefangen wird, durch eine Auflöſung von ſaurem eſſigſauren Blei ſtreichen laſſen, um das Schwefelwaſſerſtoffgas zu abſorbiren. Der Unterſchied des Gas-Volumens im erſten und zweiten Verſuche iſt dann die Menge des Schwefelwaſſerſtoffgaſes, das im zweiten Verſuche im Cylinder geſammelte Gas wird dann noch weiter unterſucht, ob es reines kohlenſ. Gas iſt, oder mit Stickgas, gekohltem Waſſerſtoffgas oder mit Sauerſtoffgas gemengt.

6) Th. v. Grotthuß empfiehlt das ammoniakaliſche ſalpeterſaure Silber, welches man ſich bereitet, indem man zu einer Auflöſung des ſalpeterſ. Silbers ohngefähr das Doppelte an Aetz-Ammoniakflüſſigkeit hinzufügt. Dadurch werde mit Ausnahme von höchſtens etwas Bittererde, welche man aber vom Niederſchlage durch Eſſigſäure wegbringen könne, bloß der Schwefelwaſſerſtoff niedergeſchlagen. Das wohl getrocknete Schwefelſilber berechnet Gr. auf Schwefelwaſſerſtoffgas nach dem Verhältniſſe, daß das Schwefelſilber aus 100 Theilen Silber und 14, 9 Schwefel beſteht, wo das 50,04 Pariſer Duod. Kz. bey 28″ Par. und 0 Temp. gerade 23, 2 Gran Nürnb. Mg. oder 1,45 Gramme Schwefel enthalten (Anal. des Schmerdauer Quellwaſſers in Schw. XVIII. S. 101.), wo keine hydrothionſ. Salze im Spiele ſind, was wohl höchſt ſelten der Fall ſeyn möchte, iſt dieſe Methode ſehr anwendbar.

7) Berzelius hat eſſigſaures Zink empfohlen, und rechnet für 100 Gran des Niederſchlags 25 Gr. Schwefelwaſſerſtoff, oder 60 Rheinl. Duod. KZ. bei 28″ und + 10 R.

231. a. Schwefelwaſſerſtoffgas mit kohlenſ. Gas, und Stickgas verbunden. Sogenanntes Schwefelſtickgas. Saueiſtoffgas Gekohltes Waſſerſtoffgas.

1) Iſt das geſchwefelte Waſſerſtoffgas mit kohlenſ. Gas verbunden, ſo geſchieht die Trennung auf die am Ende des vorigen §. angeführte Weiſe. Gewöhnlich entweicht in dieſem Falle das kohlenſ. Gas zuerſt, und das geſchwefelte Waſſerſtoffgas erſt in der vollen Siedhitze.

2) Nicht ſelten kömmt aber auch das geſchwefelte Waſſerſtoffgas außerdem noch mit Stickgas verbunden, vor, ſo daß alle 3 Gasarten zugleich vorhanden ſind. Eine intereſſante Unterſuchung und Erörterung veranlaßte die dadurch herbeigeführte illuſoriſche Entdeckung des ſogenannten geſchwefelten Stickgaſes. Gimbernat *) war der erſte, der es in den Aachner Schwefelquellen entdeckt zu haben glaubte. Nachher wollte es auch Schaub **) in den Nenndorfer Schwefelquellen gefunden haben. Monheim ***) und Lausberg †), beide in Aa-

---

*) Scherers allg. J. d. Ch. X. 103—104.

**) Salzb. med. chir. Zeit. 1804. Febr. S. 187.

***) Analyses des eaux sulphureuses d'Aix-la-Chapelle par G. Reumont et I. P. I. Monheim, Pharmacien. Aix-la-Chapelle, 1810. und Analyse des Eaux thermales de Borcette etc. par Monheim. Aix-la-Chapelle, 1811.

†) Analyse chimique des eaux thermales sulphureuses d'Aix-la-Chapelle et de Borcette, par Lausberg. Aix-la-Chapelle, 1810.

chen, beſtätigten ſcheinbar dieſe Entdeckung durch eine neue Unterſuchung der Schwefelquellen von Aachen und Burſcheid, bei welcher Gelegenheit ſie viele Verſuche mit dieſem Schwefelſtickgaſe anſtellten, durch welche ſein Daſeyn außer Zweifel geſetzt zu ſeyn ſchien. Gehlen *) bewies aber in zwei trefflichen kritiſchen Abhandlungen, wie unzureichend alle dieſe Verſuche ſeyen, um den Beweis wirklich zu führen, daß in jenen Schwefelquellen ſtatt des geſchwefelten Waſſerſtoffgaſes ein neues ſogenanntes Schwefelſtickgas exiſtire; zugleich machte Berzelius **) Verſuche bekannt, welche das Daſeyn eines Schwefelſtickgaſes höchſt verdächtig machten, und ſo wurde Monheim ***) dadurch bewogen, mit Benutzung der erhaltenen Winke ſeine Arbeit von neuem vorzunehmen, und ſich von ſeinem Irrthume zu überzeugen; der Irrthum rührte nehmlich daher, daß das Schwefelwaſſerſtoffgas in dieſen Quellen mit vielem Stickgas vermengt iſt, durch welche Umhüllung ſeine Eigenſchaften und Verhältniſſe etwas unkenntlich werden. Namentlich war es nicht merklich entzündlich — detonirte mit Sauerſtoffgas gemengt nicht durch den elektriſchen Funken, ſobald aber noch überſchüſſiges Waſſerſtoffgas hinzugeſetzt wurde, ſo fand Verpuffung ſtatt, und das geſchwefelte Waſſerſtoffgas wurde dann zugleich mit verbrannt, und zwar mit denſelben Erſcheinungen wie gewöhnliches Schwefelwaſſerſtoffgas. Das ganz gleiche Verhalten dieſes ſogenannten Schwefelſtickgaſes, wie

*) Beobachtungen über das angebliche Schwefelſtickgas in Schw. II. 163. Nachtrag zu dieſer Abhandl. IV. 163.

**) Mißlungene Verſuche, Schwefelſtickgas darzuſtellen, von J. Berzelius und L. Hedenberg. Schw. II. 158.

***) Ueber die Nichtexiſtenz des Schwefelſtickgaſes in den Schwefelquellen zu Aachen. Von Monheim. Schw. V. 181.

des gewöhnlichen Schwefelwaſſerſtoffgaſes, gegen Metallauflöſungen (nur daß ein Rückſtand von dem beigemengten kohlenſ. Gaſe und Stickgaſe zurückblieb), hätte jene Herren übrigens gleich vom Anfange an ſehr mißtrauiſch gegen ihre vermeintliche Entdeckung machen ſollen. Doch wurden ſie darin einigermaßen durch das abweichende Verhalten dieſer Schwefelquellen von den gewöhnlichen beſtärkt, daß nehmlich ſo wenig die ſalpetrige Säure, als die ſchweflige Säure, die oxydirte Salzſäure, und die Arſenikſäure (die freilich hiezu gar nicht paſſend war, ſondern ſtatt welcher die arſenige Säure hätte angewendet werden müſſen) auch nur die geringſte Trübung, viel weniger einen Niederſchlag in dem Schwefelwaſſer machen, was ohne Zweifel ſeinen Grund in dem verhältnißmäßig geringen Antheil an reinem Schwefelwaſſerſtoff ſeinen Grund hatte, da jene drei erſten Säuren nur ſehr wenig empfindliche Reagentien für denſelben ſind. Um dieſes Gemenge von Schwefelwaſſerſtoffgas, Stickgas und kohlenſ. Gas von einander zu trennen, läßt man das durch Kochen auf die oben angegebene Weiſe aus dem Mineralwaſſer ausgetriebene Gas durch eine Auflöſung von ſaurem eſſigſ. Blei oder eſſigſ. Silber ſtreichen, durch welche auch in dieſem Falle der Schwefelwaſſerſtoff zurückgehalten wird, fängt das Nichtverſchluckte über Queckſilber auf, und zerlegt es durch Kalk- oder Barytwaſſer. Der Rückſtand iſt dann wohl meiſtens reines Stickgas. — Wurzer will jedoch in einem ſolchen Rückſtande von der Nenndorfer Quelle auch noch einen Antheil Sauerſtoffgas gefunden haben. Wenn dieſe Behauptung nicht eine ſo gute Autorität für ſich hätte *), ſo möchte ſie mit Recht bezweifelt werden,

*) Auch Kielmeyer führt unter dem gasf. Beſtandtheilen des Stachelberger Schwefelwaſſers Sauerſtoffgas an.

da Sauerſtoffgas und Schwefelwaſſerſtoffgas, wenn ſie ſonſt vom Waſſer verſchluckt werden, ſich wechſelſeitig zerſetzen, wie ſchon jeder einfache Verſuch über das Durchſtreichen von Schwefelwaſſerſtoffgas durch gemeines Waſſer lehrt, das von ausgeſchiedenem Schwefel, indem der Sauerſtoff des Luft-Antheils des Waſſers ſich mit dem Waſſerſtoff verbindet, ſogleich opaliſirend wird, zeigt. Jenen Antheil von Sauerſtoffgas kann man ſchon hinlänglich genau für den Zweck der Unterſuchung durch Salpetergas beſtimmen. Etwaiges **gekohltes Waſſerſtoffgas** müßte man durch **einen Detonations-Verſuch ausmitteln**. (S. Zerl. der Gasarten.)

239. Beſtimmung der nicht gasförmig darſtellbaren Beſtandtheile. Aeltere Methode.

Die Beſtimmung der fixen Beſtandtheile kann auf zweierlei Art geſchehen:

1) Nach der älteren Methode durch Abdampfen und Zerlegen des Rückſtandes durch ſucceſſive Anwendung verſchiedener Löſungsmittel; 2) nach der von Murray empfohlenen Methode durch Niederſchlagung.

Wo es auf große Genauigkeit ankömmt, können beide Methoden zugleich angewandt werden, indem ihre Reſultate einander wechſelſeitig berichtigen können. Die erſte Methode verdient ſchon darum hier eine Darſtellung, da ſie die früher allein gebräuchliche war, auch die durch ſie erhaltenen Reſultate leichter zu überſehen ſind.

I. Aeltere Methode *).

*) Auf die Schwefelwaſſer wird hiebei nicht Rückſicht genommen, weil ihnen wegen einiger beſondern dabey vorkommenden Erſcheinungen ein eigener §. gewidmet iſt.

1) Dieſer zufolge wird demnach eine beſtimmte, genau abgewogene, nicht zu kleine Menge Mineralwaſſer (wenigſtens von 3 Civil-Pfunden, kann man mit größeren Quantitäten bis zu 10 Pf. operiren, um ſo beſſer) aufs ſorgfältigſte in paſſenden Gefäßen von Glas (abgeſprengten Kolben), Porzellän, oder Silber *) bis zur Trockne abgeraucht, wobei man eigentliches Aufkochen vermeidet, und das Abdampfen ſelbſt auf einem bloßen Digeſtorium oder Stubenofen vornehmen kann, und die Schalen mit Flor oder durchlöchertem Papier bedeckt, um das Hineinfallen von Staub zu verhindern. Um das Abwägen genauer vornehmen zu können, thut man am beſten, den nur noch weniges betragenden Rückſtand in einer tarirten Porzellänſchale vollends zur Trockne zu bringen **). Um das Eintrocknen deſto beſſer bewerkſtelligen zu können, muß die aus Blättchen und andern Kryſtall-Aggregaten beſtehende Salzmaſſe zu Pulver zerrieben werden. Die Hitze, bei welcher das Trocknen geſchieht, darf die Siedhitze des Waſſers nicht überſteigen. Uebrigens darf man ſich wegen des Eintrocknens keine zu große Mühe geben, da das Gewicht des Rückſtandes doch nicht der Berechnung zum Grunde gelegt werden kann.

2) Der feinpulveriſirte, ſcharfgetrocknete und ſeinem Gewichte nach beſtimmte Rückſtand, wird nun mit einem

*) Bei größeren Quantitäten kann man auch anfangs zinnerne Keſſel, oder wohl verzinnte Kupfergefäße gebrauchen.

**) Doch muß man wohl beachten, daß ſich faſt vom Anfange des Abdampfens an kohlenſaure Erden und Gyps abgeſchieden haben, die man ja ſorgfältig mit herausſpühlen muß. Einige haben daher auch vorgeſchlagen, bis zum entſtehenden Salzhäutchen abzurauchen, und was ſich bis dahin abgeſchieden hat, beſonders zu ſammeln, und für ſich zu zerlegen.

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MUENCHEN

Kartenblatte herausgenommen und in einem angemeſſenen Digerirkolben mit ſeinem 6fachen (nach Andern nur mit dem 3fachen Gewichte, was mir in einzelnen Fällen zu wenig ſcheint) vom ſtärkſten Weingeiſt (wenigſtens von 0,830 ſpecf. Gew. noch beſſer mit einem dem abſoluten Alkohol ſo nahe als möglich kommenden, weil alsdann weniger Kochſalz mit aufgelöſt wird) übergoſſen, und 24 Stunden hindurch ohne Anwendung der Wärme fleißig damit umgeſchüttelt (faſt noch beſſer iſt es, den Rückſtand in der Porzellánſchale ſelbſt mit dem Alkohol zu übergießen, um ihn damit gehörig zuſammenreiben zu können, wodurch die Ausziehung ungemein befördert wird, nur muß man, um die zu ſtarke Verdünſtung des Weingeiſtes zu verhindern, die Schale mit einer Glasplatte bedecken), alsdann der Weingeiſt behutſam abgegoſſen, auf den Rückſtand die Hälfte von Alkohol abermals gegoſſen und eben ſo damit verfahren. Eine dreimalige Ausziehung iſt nicht nöthig. Der unaufgelöſt gebliebene Rückſtand wird mit dem zum zweitenmal aufgegoſſenen Alkohol auf ein Filter gebracht, und mit etwas Alkohol nachgeſpühlt, ſcharf getrocknet, und mit A bezeichnet. Der Abgang zeigt die Menge an, die der Alkohol aufgelöſt hat. Doch darf die Beſtimmung der Menge des Aufgelöſten nicht einzig davon abhängen, ſondern wird immer ſicherer durch die Summirung der einzelnen Beſtandtheile, welche die weitere Zerlegung giebt, gefunden.

3) Die erhaltene geiſtige Auflöſung enthält nun die im Alkohol auflöslichen Salze, nehmlich ſalzſauren Kalk, ſalzſaure Talkerde, ſalzſ. Thonerde, auch ſalzſ. Eiſen, in höchſtſeltenen Fällen die erſteren Erden auch wohl mit Salpeterſäure verbunden (auf die nur ganz einzeln vorkommende Boraxſäure braucht hier nicht Rückſicht genommen zu werden) und ſogenannten harzigen

gen Extractivſtoff. Doch kann ſich auch etwas Kochſalz *), und wenn das Mineralwaſſer, was aber wohl zu den hôchſtſeltenen Fällen gehört, Salpeter enthielte, etwas von dieſem aufgelôſt haben. Die Auflôſung wird daher abgeraucht, wobei ſich im Anfange jene Salze in Kryſtallen abſcheiden, die ſorgfältig getrennt und zu dem Rückſtande 2) A hinzugefügt werden. Bisweilen iſt eine zweite ſolche Abrauchung nach vorhergegangener Auflôſung im Alkohol erforderlich, um auch den letzten Antheil von mit aufgelôſtem Kochſalze (auch ſalzſaurem Kali und Salpeter) auf dieſe Art wegzuſchaffen. Zuletzt wird der auf dieſe Weiſe gereinigte Rückſtand in einer hinlänglichen (etwa 12fachen) Menge Waſſer aufgelôſt, das unaufgelôſt gebliebene auf dem Filter geſammelt, getrocknet und gewogen. Man bringt es gewôhnlich als harzigen Extractivſtoff in Rechnung; es muß auf dieſen ſeinen Karakter vorzüglich durch ſein Verhalten auf glühenden Kohlen (durch Verbrennen mit Rauch) geprüft werden.

4) Die erhaltene wäſſerige Auflôſung wird nun vorläufig durch Reagentien auf ihren Gehalt an Säure, welche faſt in allen Fällen Salzſäure und nur in hôchſt ſeltenen Fällen nebenbei noch Salpeterſäure iſt, und Baſen geprüft, und die Baſen, welche nur Kalk, Talkerde und Thonerde ſeyn kônnen, auf die ſchon früher angegebene Weiſe (I. Bd. S. 430 fg) abgetrennt. Nach

*) Wie unſicher das Ausziehen des Rückſtandes durch Alkohol zur Abſcheidung der in ihm leicht auflôslichen ſalzſauren Erdſalze ſey, hat Marcet durch einen directen Verſuch bewieſen, indem von einer Mengung von 5 Grammen ſalzſ. Natron mit 10 Grammen ſalzſ. Kalk in Kryſtallen, mit 100 Grammen Alkohol von 0,814 übergoſſen und fleißig geſchüttelt, nur 4½ Gr. unaufgelôſt blieben, die eine beträchtliche Menge Kalk enthielten. Gilb. N. F. XXXII. 192.

der Menge der erhaltenen Baſen werden dann die ſalzſauren Salze berechnet. Sollte Salpeterſäure zugleich mit vorhanden ſeyn, ſo hat die Beſtimmung allerdings mehr Schwierigkeit. Thenard hat zwei Methoden vorgeſchlagen, die aber beide ſehr umſtändlich ſind *). Nach der einen Methode, welcher ich den Vorzug einräume, ſoll man die beiden Erden (die Kalk- und die Talkerde) durch überſchüſſiges kohlenſ. Ammoniak abſcheiden, den Ueberſchuß deſſelben durch Kochen aus der Flüſſigkeit verjagen, und denſelben alsdann mit einem Ueberſchuß von phosphorſaurem Silber **) in Berührung bringen. Dieſes wird das ſalzſaure Ammoniak zerſetzen, und es wird ſalzſaures Silber und phosphorſ. Ammoniak entſtehen. Letzteres nebſt dem ſalpeterſ. Ammoniak wird aufgelöſt bleiben, das ſalzſ. Silber wird ſich dagegen in Flocken abſetzen nebſt dem überſchüſſigen phosphorſ. Silber; man nehme letzteres durch Salpeterſäure weg, und wiege das ſalzſ. Silber, welches allein zurückbleibt. Hierauf gieße man kohlenſäuerliches Natron in die filtrirte Flüſſigkeit, um das phosphorſ. und ſalpeterſ. Ammoniak in Natronſalze zu verwandeln, rauche dann zur Trockne ab, und digerire den Rückſtand mit Alkohol von 0,850, welcher das ſalpeterſaure Natron auflöſt, das phosphorſaure Natron aber nicht angreift. Die Menge des trockenen ſalpeterſauren Natrons wird die Menge der Salpeterſäure, und die Menge des ſalzſauren Silbers die Menge der Salzſäure geben, zwiſchen welche beide Säuren man dann die Menge des Kalks und der Talkerde ſo zu vertheilen hat, daß das Gewicht des Ganzen gleich dem

*) Analyt. Chemie. S. 207 — 210.

**) Man kann ſich dieſes leicht durch Niederſchlagung einer ſalpeterſ. Silberauflöſung durch phosphorſ. Natron bereiten.

Gewichte des in 3 erhaltenen Rückſtandes iſt. Man kann meiner Meinung nach noch ſicherer zum Ziele gelangen, daß man den Salzrückſtand allenfalls durch Zuſatz von etwas Kohle im Platintiegel durch Glühen zerſetzt. In dieſem Falle wird bloß der ſalzſaure Kalk unzerſetzt bleiben, durch Auslaugen gewonnen und ſeinem Gewichte nach beſtimmt werden können. Hat man nun in einem zweiten Verſuche durch ſalpeterſ. Silberauflöſung die ganze Menge der Salzſäure, und in einem 3ten Verſuche die Mengen der Baſen für ſich beſtimmt, ſo wird das, was an Salzſäure mehr vorhanden iſt, als im ſalzſ. Kalke der Talkerde zugewieſen, und was von Kalk und Talk mehr gefunden wurde, als in dem ſalzſ. Kalke und Talke ſich fanden, als ſalpeterſaure Salze in Rechnung gebracht. Sollte ſalzſ. Eiſenoxyd mit gegenwärtig ſeyn, was ich im Seewaſſer, Wurzer im Nenndorfer Waſſer fand (a. a. O. S. 71. 77.), ſo muß das Eiſen noch beſtimmt werden (ſ. u.). Bei dem Abrauchen der alkohol. Auflöſung und Wiederauflöſen im Waſſer, um den harzigen Extractivſtoff abzutrennen, wird auch ein Theil Eiſenoxyd ſich ausgeſchieden haben, den man daher nicht überſehen darf.

5) Der in A erhaltene, nach gehörigem Trocknen *) gewogene Rückſtand wird nunmehr mit dem 4fachen Gewichte einer Miſchung von 3 Theilen Alkohol und 2 Theilen Waſſer (oder einem Weingeiſt von etwa 0,892 ſpec. Gew.) übergoſſen und 24 Stunden unter öfterm Umſchütteln (oder auch in einer Schale unter fleißigem Zuſammenreiben) ausgezogen, dieſelbe Operation mit der

*) Wo der Grad der Hitze nicht beſtimmt angegeben iſt, iſt hier immer die Siedhitze des Waſſers zu verſtehen, wobei es auf ein paar Grade mehr oder weniger nicht ankömmt.

Hälfte noch einmal wiederholt, und das unaufgelöſt Gebliebene auf einem Filter geſammelt und mit etwas von jenem Weingeiſt nachgeſpühlt. Man bezeichne ihn mit B. Dadurch werden die ſalzſauren Salze von den ſchwefelſauren faſt gänzlich getrennt. Man raucht dann die Auflöſung ab, und prüft ſie, wenn ſich der größere Theil des Salzes herauskryſtalliſirt hat, durch Weinſteinſäure oder ſalz. Platinoxyd auf Kali, und ſcheidet dieſes, im Falle ſich es darin finden ſollte, dadurch aus, und berechnet darnach die Menge des ſalz. Kalis. Nach Marcet *) ſollen, wenn die Flüſſigkeit etwa eine Unze beträgt, 12,4 Gran des Platin = Doppelſalzes 3,5 Gr. Kali, und folglich 5,5 ſalzſ. Kali anzeigen. Die ſo gefundene Menge zieht man vom ganzen Rückſtande ab, und bringt den Reſt als Kochſalz in Rechnung. Die Abweſenheit von ſchwefelſ. Salzen erkennt man an dem Mangel von ſäulen = oder nadelförmigen Kryſtallen in dem Salzrückſtande, ſo wie begreiflich noch beſtimmter durch ein Barytſalz. Auf etwaiges kohlenſ. Natron, von dem ſich ein Theil aufgelöſt haben könnte, muß mit Rückſicht genommen werden. Man beſtimmt ſeine Menge nach der unter 6 anzugebenden Weiſe.

6) Der Rückſtand B wird nunmehr mit noch ſchwächerem Weingeiſt von etwa 960 ſpec. Gew. übergoſſen, wodurch die leichter auflöslichen ſchwefelſauren Salze und das kohlenſ. Natron aufgenommen werden, dagegen die Kieſelerde, die kohlenſauren Erden und der Gyps unaufgelöſt bleiben. Zum Ueberfluſſe kann man dann den Rückſtand noch mit kleinen Quantitäten heißen Waſſers auswaſchen. Das Unaufgelöſte wird abermals auf einem Filter geſammelt und getrocknet. Es heiße C. Bei dem Abrauchen der erhaltenen Auflöſung kann man die Salze

*) Gilb. N. F. XXXIII. 138.

oft ſchon an ihrer Kryſtalliſation erkennen. So ſtellte z. B. Wurzer aus der wäſſerigen Auflöſung des Salzrückſtandes der Nenndorfer Quelle, die Salze abgeſondert durch Kryſtalliſirung dar — es ſchied ſich ſchwefelſaures Natron zuerſt in deutlichen Kryſtallen aus — geſtreifte Säulen mit Endſpitzen, dann folgten kleine 4ſeitig zugeſchärfte Priſmen = Bitterſalz, zuletzt blieb eine braungelbliche Mutterlauge zurück, die alkaliſch (durch kohlenſäuerliche Magneſia) reagirte. Indeſſen wird man ſchwerlich auf dieſe Weiſe zu einer ſcharfen Trennung dieſer beiden ſchwefelſauren Salze, wenn ſie zuſammen vorkommen, gelangen, ſondern hier bleibt kein anderer Ausweg übrig, als die Menge der Schwefelſäure durch Verwandlung in ſchwefelſauren Baryt zu beſtimmen, die Talkerde entweder durch kohlenſäuerliches Natron oder auf die weiter unten anzugebende Methode abzuſcheiden, darnach die Menge des Bitterſalzes zu berechnen, und was nun noch an Schwefelſäure übrig iſt, als ſchwefelſ. Natron in Rechnung zu bringen. Um jedoch ſo genau als möglich zu verfahren, muß man die Auflöſung vorher noch einmal abrauchen, um den Gyps, der ſich etwa mit aufgelöſt hat, und der ſich in Häutchen abſondern wird, abzutrennen, und zum Rückſtande C. hinzuzufügen.

Die Beſtimmung des kohlenſ. Natrons, wenn es den Salzen beigemiſcht iſt, macht mehr Schwierigkeit. Es iſt bei der hier befolgten Methode nicht zu erwarten, wenn ſchwefelſ. Talkerde vorhanden iſt, da dieſe wenigſtens beim Abrauchen durch das kohlenſ. Natron zerſetzt, und die beiden Salze in kohlenſ. Talkerde und ſchwefelſ. Natron verwandelt worden wären. Die ſicherſte Methode, wenn es vorhanden iſt, ſeine Menge zu beſtimmen, würde ein Sättigungsverſuch mit einer Salpeterſäure von beſtimmter Stärke ſeyn, indem man zugleich

einen Gegenverſuch machte, wie viel eine beſtimmte Menge von ſeinem Kryſtallwaſſer befreites und in einer hinlänglichen Menge Waſſer aufgelöſtes kohlenſäuerliches Natron von eben derſelben Säure zu ſeiner Sättigung fordert. Die Hauptſchwierigkeit, die indeſſen hier noch im Wege ſteht, iſt, daß in der Mutterlauge, in welcher ſich das kohlenſ. Natron befindet, auch noch kohlenſäuerliche Talkerde enthalten ſeyn kann, die nur durch vollſtändiges Abrauchen bis zur Trockne und Auflöſen des Rückſtandes in ſehr wenigem Waſſer abtrennbar iſt. Dieſe Arbeit muß alſo jedesmal vorangehen *). Sollte kohlenſ. Kali im Waſſer enthalten ſeyn, wie Berz. im Adolfsberger gefunden hat, ſo könnte man die durch Kryſtalliſirung von den ſchwefelſ. Salzen befreite Mutterlauge eintrocknen, den Rückſtand in Eſſigſäure auflöſen und das Kali durch ſalzſ. Platin oder Weinſteinſäure ausſcheiden. Ein Theil des kohlenſ. Kalis wird ſich indeſſen ſchon mit den ſalzſauren Salzen in der Auflöſung Nr. 5. befinden. In derſelben Auflöſung mit den ſchwefelſauren Salzen könnten ſich auch noch phosphorſaure Salze, phosphorſ. Kali oder Natron finden. Iſt ſchwefelſaure Talkerde mit zugegen, ſo kann man mit kohlenſ. Ammoniak niederſchlagen. War ein phosphorſ. Salz zugegen, ſo wird mit der kohlenſ. Talkerde zugleich das unauflösliche baſiſche Doppelſalz aus phosphorſ. Ammoniak und Talk mit niederfallen. Der wohl ausgewaſchene Niederſchlag wird ſtark geglüht, und mit

*) Vergl. auch Wurzer, den die alkaliſch reagirende kohlenſ. Talkerde in der Mutterlauge lange in Ungewißheit ließ, Nenndorfer Quelle 176. 177. Er empfiehlt als ein ſehr empfindliches Reagens, um zu entdecken, ob kohlenſ. Natron in der Mutterlauge ſey, eine Auflöſung von Bitterſalz, die damit aufgekocht, ſogleich trübe werde, wenn jenes kohlenſ. Salz vorhanden iſt.

ſchwachen Eſſigſäuren behandelt. So bleibt die phosphorſaure Talkerde unaufgelöſt. Man unterſucht dieſelbe auf ihre nähere Natur noch weiter durch Auflöſung in Salpeterſäure, und Niederſchlagung mit eſſigſ. Bley. Eine andere Methode würde ſeyn, die Auflöſung der ſchwefelſ. Salze durch ſalzſ. Baryt zu zerſetzen, den phosphorſ. Baryt vom ſchwefelſ. Baryt durch Salpeterſäure zu trennen, und die Phosphorſäure dann durch eſſigſ. Blei niederzuſchlagen.

Der dem Mineralwaſſer etwa beigemiſchte Extractivſtoff wird, wenn kohlenſ. Natron in demſelben enthalten iſt, vorzüglich durch dieſes in Auflöſung gehalten, färbt daher die Mutterlauge, die vom Abrauchen der ſchwefelſ. Salze zurückbleibt, gewöhnlich ſehr gelb, und ſcheidet ſich, ſobald das Natron durch Salpeterſäure geſättigt wird, in Flocken aus. Iſt er in etwas größerer Menge vorhanden, ſo wird er faſt alle Salze färben — auch wird ein Theil durch die wiederholten Operationen der Ausziehung der Salzrückſtände unauflöslich werden. Wenn die alkaliſche Mutterlauge nach ihrer Sättigung durch Eſſigſäure noch gelb gefärbt bleibt, ſo thut man am beſten, denſelben durch eſſigſaure Alaunerde niederzuſchlagen, den Niederſchlag ſcharf zu trocknen, und dann zu glühen. Die Menge der rückſtändigen Alaunerde vom Gewichte des getrockneten Niederſchlags abgezogen, giebt ohngefähr die Menge des Extractivſtoffes.

7) Nun iſt noch der Rückſtand C, der unter 6 erhalten wurde, zu unterſuchen. In ihm ſind Gyps, kohlenſaurer Kalk und Talk, Eiſenoxyd, Manganoxyd, Kieſelerde, Thonerde und etwa auch noch unauflöslich gewordener Extractivſtoff zu berückſichtigen. Sehr ſelten finden ſich auch kohlenſ. Strontian, flußſ. Kalk, phosphorſ. Kalk, baſiſche phosphorſ. Thonerde in dieſem Rück-

ſtande. Dieſen Rückſtand übergießt man mit Weingeiſt von etwa 900 ſpec. Gew. und Salpeter-Salzſäure, ſo lange noch ein Angriff darauf geſchieht *). Der zurückbleibende Schlamm iſt Kieſelerde und ſchwefelſ. Kalk, deſſen Auflöſung durch den zugeſetzten Weingeiſt verhindert wird. Die Auflöſung wird abfiltrirt und das Unaufgelöſte auf dem Filter geſammelt und getrocknet. Dieſer Rückſtand heiße D. Die filtrirte Auflöſung wird nun nach den bereits bekannten Regeln zerlegt, indem beim Vorhandenſeyn des Eiſens dieſes entweder als Berlinerblau (ſ. u.) oder nach Zuſatz von etwas überſchüſſiger Säure durch Ammoniak als Oxyd niedergeſchlagen, erſteres ſcharf getrocknet, letzteres geglüht, und in beiden Fällen durch Rechnung in kohlenſaures Eiſenoxydul verwandelt wird, wenn nehmlich die vorläufige Prüfung durch Reagentien ſeine Exiſtenz als ſolches im Mineralwaſſer bewieſen hatte (ſ. oben). Kalk- und Talkerde werden auf die bekannte Weiſe beſtimmt, und im kohlenſ. Zuſtande berechnet. Sollte Thonerde mit verhanden geweſen ſeyn, ſo wird dieſe mit dem Eiſenoxyd durch Ammoniak zugleich mit niedergeſchlagen, und durch Aetzlauge von demſelben getrennt. Wenn neben dem Eiſen auch Mangan in der Auflöſung zugegen ſeyn ſollte, ſo wird nach vorgängiger möglichſter Abſtumpfung der überſchüſſigen Säure der Auflöſung das Eiſen erſt durch bernſteinſ. Natron, und hierauf das Mangan durch hydrothionſ. Am-

*) Berz. empfiehlt hierbei eine Bedeckung des Gefäßes (z. B. der Platinſchale bei Anwendung bloßer Salpeterſ.) mit einem Uhrglaſe mit der convexen Seite nach unten. Das Wegſpritzen wird dadurch verhindert, es fließt von dem unterſten Punkte des Uhrglaſes alles zurück, beſonders durch die Tropfen der verdunſtenden Flüſſigkeit, die ſich anſammeln, abgekühlt *).

*) Gilb. An. 1822. II. 125.

moniak gefällt, und nach den bereits im 1. Bande gegebenen Vorſchriften (S. 432.) weiter behandelt. Daß die nach der Abtrennung des Eiſens und Mangans durch reines Ammoniak in Flocken niederfallende Thonerde keine baſiſche phosphorſaure, ſondern reine iſt, erkennt man daran, daß man dieſelbe wieder in Salzſäure auflöſt, die Solution mit Aetzlauge überſättigt, hierauf durch Salmiak von neuem die Thonerde ausfällt, und die filtrirte Flüſſigkeit mit Kalkwaſſer prüft, das eine Trübung bewirken wird, wenn die Thonerde mit Phosphorſ. verbunden war. War kohlenſ. Strontian mit im Rückſtande, ſo wird derſelbe bey Abſcheidung des Kalks aus der ſauren Auflöſung durch kleeſ. Kali zugleich als kleeſ. Strontian mit niedergefallen ſeyn. Durch Glühen verwandelt man beide kleeſ. Verbindungen in kohlenſ. und trennt den Strontian vom Kalke auf die 1. Bd. S. 522. angegebene Weiſe. Etwaigen flußſauren Kalk erkennt man nach Ausziehen aller im Waſſer auflöslichen Salze durch Behandlung des Rückſtandes auf die 1. Bd. S. 548. angegebene Weiſe. Außer in den böhmiſchen Mineralwaſſern, worin Berz. denſelben nachwies, fand auch neuerlich Wurzer Spuren davon in den Nenndorfer Schwefelquellen.

8) Der unaufgelöſt gebliebene Rückſtand D wird dann mit Waſſer ausgekocht, das unaufgelöſt Gebliebene beſonders geſammelt und geglüht, und als Kieſelerde aufgeführt, die wäſſerige Auflöſung abgeraucht, und der Gypsrückſtand gleichfalls geglüht. Bisweilen zeigt ſich bei Auflöſung jenes Rückſtandes in Salpeterſalzſäure ein ſchwarzer Stoff, der bis zur Auflöſung der Erden die Maſſe grau gefärbt hatte, und nach Auflöſung derſelben ſich jetzt mehr enthüllt zeigt. Seinem ganzen Verhalten nach kann man ihn als oxydirten Extractivſtoff betrachten. Doch darf nicht außer Acht gelaſſen

werden, daß bei den mannichfaltigen Operationen, die auf dieſe Weiſe vorgenommen werden, leicht Staub und ſonſtige in der Luft ſchwebende Unreinigkeiten ſich beimiſchen können, die als unauflöslich dem letzten Rückſtande beigemiſcht bleiben.

Daß in der hier vorgetragenen Methode mancherlei kleine Abänderungen vorgenommen werden können, bedarf kaum der Erwähnung. So beginnt z. B. Thenard die Ausziehung des erſten Hauptrückſtandes, ſtatt mit Alkohol, mit Waſſer. Auch läßt ſich die 2te und 3te Ausziehung mit ſchwächerem und ganz ſchwachem Weingeiſte zuſammenfaſſen, wo man dann freilich die ſalzſauren und ſchwefelſ. Salze nur dadurch beſtimmen kann, daß man die Säuren und Baſen (wenn zwei vorhanden ſind, wie Natron und Talkerde, nur eine) beſtimmt, und dann zuſammenrechnet.

Die oft ſehr auffallenden Abweichungen der Reſultate der zu verſchiedenen Zeiten unternommenen Analyſe eines und deſſelben Mineralwaſſers darf man nicht immer Fehlern im Verfahren zuſchreiben, ſondern ſie können auch bloß von den unläugbar eintretenden Variationen im Gehalte der Mineralwaſſer ſelbſt herrühren. (vgl. hierüber Wurzers neueſte lehrreiche Schrift, wo die Erfahrungen in dieſer Hinſicht zuſammengeſtellt ſind).

240. II. Murray's Methode, oder allgemene Formel für die Zerlegung der Mineralwaſſer.

Neuerlich hat Murray *) gegen dieſe im Durch-

*) Die erſte Darſtellung ſeiner Methode gab Murray in ſeinem Aufſatze:

Analyſe des Meerwaſſers und Bemerkungen über die Analyſe der Salzquellen in Trommsdorfs N. J. d. Ph. II. 2, 387.

ſchnitte gewöhnlich gebräuchlich geweſene Methode einige erhebliche Einwürfe gemacht, die auch ſchon früher zur Sprache gebracht worden ſind *), und eine neue Methode der Unterſuchung oder wie er ſie nennt, eine neue allgemeine Formel für die Analyſe der Mineralwaſſer vorgeſchlagen. Er bemerkt ſehr richtig, daß man durch die Zerlegung der Mineralwaſſer vorzüglich die Erlangung der Kenntniß der Beſtandtheile, wie ſie in dem Mineralwaſſer ſelbſt, ſo lange es noch ſeinen Beſtand behauptet, neben einander ſich befinden, beabſichtige, beſonders wenn es auf die Beurtheilung der arzneilichen Kräfte der Heilquellen ankomme, da ja nur das friſche Mineralwaſſer getrunken werde. Nun ſucht er durch mehrere Betrachtungen zu erweiſen, daß die Beſtandtheile, namentlich die verſchiedenen Salze, die man durch Abrauchen und nachherige Behandlung des Rückſtandes mit verſchiedenen Auflöſungsmitteln erhalte, nicht als ſolche in dem Waſſer präexiſtirten, ſondern ſich erſt in jenen verſchiedenen Operationen neu gebildet haben. Hieher rechnet er beſonders die Bildung des ſchwefelſauren Kalks und ſalzſauren Natrons während des Akts des Abrauchens durch wechſelſeitige Zerſetzung des ſalzſauren Kalks und ſchwefelſauren Natrons, welche erſtere man dann in dem Rückſtande finde, ohngeachtet ſie in dem friſchen Mineralwaſſer nicht vorhanden geweſen. Er begründet dieſe Bemerkung vorzüglich durch die Rückſicht auf die arzneilichen Kräfte mancher Mineralwaſſer, die man nach dem Gehalte, wie er auf

---

*) Schon vor Murray hat Matthieu de Dombasle in ſeinem Essai sur l'analyse des Eaux naturelles par les Réactifs ganz dieſelbe Methode in Vorſchlag gebracht. Vergl. Gilb. Annal. N. F. XXXIV. 149. Vgl. auch meine Schrift über die Mineralquellen bei Bramſtedt. Altona 1810.

die gewöhnliche Weiſe gefunden werde, nicht recht begreifen könne, aber wohl einſehe, wenn man nach der von ihm angegebenen allgemeinen Formel die Miſchung des Mineralwaſſers (wie wir gleich ſehen werden) erſchließe oder reconſtruire. Als ein ſehr auffallendes Beiſpiel führt er die Quellen von Bath an: „Man hat ſich bis jetzt (ſo lauten ſeine Worte) vergeblich bemüht, die Heilkräfte der berühmten Quellen von Bath zu erklären, da die Beſtandtheile, welche der Chemiker darin findet, zum Theil von unbedeutender und größtentheils ohne alle Wirkſamkeit ſind. Sie ſollen nehmlich nach der neueſten und genaueſten Unterſuchung von Philipps in einer Pinte enthalten ſchwefelſ. Kalk 9,0 Gr., ſalzſ. Natron 3,3, ſchwefelſ. Natron 1,5, kohlenſ. Kalk 0,8, Kieſelerde 0,2. Die große Menge ſchwefelſ. Kalks, der kohlenſ. Kalk und die Kieſelerde ſind hier völlig unwirkſam, und von der geringen Menge ſalzſ. und ſchwefelſ. Natrons und kohlenſ. Eiſenoxyds können die höchſt kräftigen Wirkungen dieſes Waſſers nicht abhängen, zumal da es nur in geringer Menge getrunken werden darf. Nach der Annahme, daß die Beſtandtheile, welche bei der Zerſetzung gefunden werden, im natürlichen Mineralwaſſer in andern Verbindungen ſtehen, erhalten die Quellen von Bath eine weit wirkſamere Miſchung. Auf Koſten von 3,1 ſalzſ. Kalks, welche bei Philipps fehlen, haben ſich 3,3 Gr. ſalzſ. Natron gebildet, welche in der natürlichen Miſchung nicht vorhanden ſind, aber bei der Analyſe gefunden werden. Um dieſe Zuſammenſetzung hervorzubringen, müſſen 4 Gr. ſchwefelſ. Natron anweſend ſeyn, welche zu gleicher Zeit 3,8 ſchwefelſ. Kalks bilden, hierdurch wird die Menge des letztern beinahe um die Hälfte vermindert. Das ſalzſ. Natron verſchwindet ganz, und an deſſen Stelle tritt ſalzſ. Kalk und eine größere Menge von ſchwefelſ. Natron; die wahren Beſtandtheile des na-

türlichen Waſſers von Bath ſind alſo folgende: ſchwefelſ. Kalk 5,2 Gr., ſalzſ. Kalk 3,1, ſchwefelſ. Natron 5,5, kohlenſ. Kalk 0,8, Kieſelerde 0,2. Man ſieht leicht, daß dieſe Beſtandtheile von ganz anderer Wirkſamkeit als die nach der erſten Methode gefundenen ſind, und daß die auflöſenden, abführenden und antiſcrophulöſen Wirkungen des Bath-Waſſers, wie ſie aus den ärztlichen Erfahrungen hervorgehen, mit der Miſchung deſſelben wohl in Uebereinſtimmung ſich befinden."

Als eine Beſtätigung ſeiner gegebenen Erklärung einer ſolchen Bildung von Kochſalz und Gyps führt Murray noch an, daß wo Gyps, auch immer Kochſalz und ſalzſ. Kalk gefunden worden, und wo etwa dieſer gefehlt, auch noch überſchüſſiges ſchwefelſ. Natron vorhanden geweſen, oder beide in einander aufgegangen ſeyen. Einen fernern Beleg hiezu liefern auch einige merkwürdige Thatſachen, welche Henry in ſeiner Abhandlung über das engliſche und ausländiſche Kochſalz geliefert hat, und welche es faſt außer Zweifel ſetzen, daß der Gyps, den man aus manchen Salzſoolen erhält, nicht als ſolcher präexiſtirt habe, ſondern erſt auf einem gewiſſen Punkte des Abdampfens durch eine wechſelſeitige Reaction von ſchwefelſ. Natron (und auch wohl Bitterſalz) und ſalzſ. Kalke ſich erſt gebildet habe *). Eine ähnliche Zerſetzung, die erſt beim Abrauchen eintrete, nimmt Murray zwiſchen dem kohlenſ. Natron und den auflöslichen Kalk- und Talkſalzen an, wodurch im Fortgange des Verdunſtens das kohlenſ. Natron immer mehr verſchwinde, und ſich kohlenſ. Kalk und Talk bilden, während zugleich ſalzſaures Natron erzeugt werde. Als Beleg hiezu führt er namentlich das Waſſer von Selters

*) Murray Analyſe des Meerwaſſers in Trommsdorf N. J. II. 2. 387.

an, das nach dem Verjagen der freien Kohlenſäure durch Aufkochen viel ſtärkere alkaliſche Reaction zeige, als man nach der geringen Menge des kohlenſ. Natrons *), die im Rückſtande gefunden werde, erwarten ſollte, auch nach dieſem Aufkochen keine merkliche Trübung zeige, die doch eintreten müßte, wenn der kohlenſ. Kalk, der ſich im Rückſtande findet, bereits als ſolcher vorhanden geweſen wäre.

Von dieſen Prämiſſen nun ausgehend, ſchlägt Murray vor, die ſämmtlichen Säuren des Mineralwaſſers und eben ſo die ſämmtlichen Baſen einzeln für ſich in neuen Zuſammenſetzungen, nach denen man ihre Mengen berechnen kann, darzuſtellen, und daraus dann die Miſchung des Mineralwaſſers ſo auszurechnen und gleichſam wieder zuſammenzuſetzen, daß man von den möglichen Verbindungen, welche die verſchiedenen Baſen und Säuren mit einander geben können, die auflöslichſten als im Mineralwaſſer vorhanden annimmt, wobei die als Reſultat ſich zeigende Neutralität die Richtigkeit dieſer ideellen Erzeugung des Mineralwaſſers beſtätigen müſſe. In der Hauptſache hat Murray unſtreitig Recht, und dieſe ganze Anſicht müßte ſchon längſt durch Berthollets tiefgeſchöpfte Betrachtungen über die Kryſtalliſationskraft herbeigeführt worden ſeyn **). Die Miſchung und der Beſtand der zuſammengeſetzten Körper wird jedesmal durch die Umſtände beſtimmt, unter welchen ſie ſich befinden. Wo eine hinlängliche Menge des wäſſerigen Auflöſungsmittels iſt, um der Cohäſion eines Salzes, deſſen Bildung durch dieſe beſtimmt wird, hinläng-

---

*) Dieſe beträgt indeſſen nach Weſtrumb in einem Civilpfunde 20 Gran.

**) In meiner Analyſe der Bramſtedter Mineralquellen habe ich bereits darauf Rückſicht genommen.

lich entgegen zu wirken, da wird die Anziehung der Beſtandtheile zur Bildung des mehr löslichen Salzes dieſes vielmehr hervorrufen, und die Kräfte, welche den Beſtand deſſelben bewirken ſollen, ein Uebergewicht über diejenigen erhalten, welche auf ſeine Zerſetzung hinwirken, um mit ſeinen einzelnen Beſtandtheilen zu den Beſtandtheilen eines andern gleichfalls zerfallenden Salzes hinzuzutreten. Hiezu kömmt, daß durch das Abrauchen einige Salze ſchon an ſich zerſetzt werden, wie namentlich die ſalzſaure Talkerde (ſ. unten), was man in den früheren Analyſen gänzlich überſehen hat.

Man könnte gegen die von Murray vorgeſchlagene Beſtimmung der im natürlichen Mineralwaſſer ſchon vollkommen gebildet vorhandenen Salze, nach denen daher auch die Wirkſamkeit deſſelben beſtimmt werden müſſe, einwenden, daß unter dieſen Umſtänden überall noch keine beſondern Salze vorhanden ſeyen, ſondern daß das Waſſer gleichſam als ein gemeinſchaftliches Medium zu betrachten ſey, in welchem die verſchiedenen Säuren und Baſen gleichförmig verbreitet ſeyen, ohne zu beſondern Salzen zuſammengetreten zu ſeyn, die überhaupt nur dann erſt als gebildet anzunehmen ſeyen, wenn ſie ſich im Akte der Kryſtalliſation ausgeſchieden haben. Einer ſolchen Vorausſetzung widerſpricht aber eine Menge chemiſcher Erſcheinungen, welchen zufolge die zuſammengeſetzten Körper auch in Auflöſungen, neben andern ſich mit allen ihren karakteriſtiſchen Eigenſchaften offenbaren, deren weitere Auseinanderſetzung indeſſen nicht hieher gehört. Nur eine ganz verfehlte und unrichtig angewandte dynamiſche Anſicht kann zu ſolchen Behauptungen führen, daß in einem Waſſer, worin Kochſalz, Salpeter, Salmiak u. ſ. w. zugleich vorhanden ſind, dieſe Salze in der That noch nicht exiſtiren, ſondern ein unbeſtimmtes und unbeſtimmbares Gleichgewicht zwiſchen Salzſäu=

re, Salpeterſäure; Natron, Kali, Ammoniak u. ſ. w. anzunehmen ſey.

241. Nähere Ausführung der Methode.

Das Verfahren bei der Analyſe ſelbſt nach dieſen Grundſätzen iſt im weſentlichen folgendes:

Man ſetze, das Mineralwaſſer habe, wie dieß der gewöhnliche Fall iſt (bei anderweitigen ungewöhnlichen Salzen läßt ſich die Zerlegung gleichfalls im Geiſte dieſer Methode durch Anwendung der an andern Orten bereits gegebenen Regeln ebenmäßig ausführen), bei der vorläufigen Prüfung durch Reagentien kohlenſaure, ſalzſaure und ſchwefelſaure Salze — was die Säuren betrifft, und was die Baſen betrifft, Natron-, Kalk- und Talkſalze gezeigt, ſo werden nach der Reihe erſt die Säuren, und dann die Baſen abgeſchieden. Zu dieſem Behuf wird das Mineralwaſſer ſo weit abgedampft, als es geſchehen kann, ohne einen merklichen Niederſchlag zu bewirken.

Beſtimmung der Säuren.

1) Zu dem ſo concentrirten Mineralwaſſer wird ſo lange ſalzſ. Baryt hinzugemiſcht, als noch ein Niederſchlag entſteht. Dieſer kann nun in kohlenſ. und ſchwefelſ. Baryt beſtehen. Man ſammelt ihn ſorgfältig, trocknet ihn in ſchwacher Rothglühhitze, übergießt ihn mit Salzſäure, um den etwa mit niedergefallenen kohlenſ. Baryt aufzulöſen, und bringt den unaufgelöſten Antheil wieder auf denſelben Punkt der Trockenheit zurück; was am Gewichte des Ganzen nun fehlt, iſt kohlenſ. Baryt, der Reſt ſchwefelſ. Baryt, nach deren bekannter Zuſammenſetzung man dann die Menge der Kohlenſäure und Schwefelſäure berechnet.

2) Durch einen beſondern Verſuch beſtimmt man in einer beſondern Portion des Mineralwaſſers, nachdem man die etwa vorhandenen kohlenſauren Baſen durch Salpeterſäure vorher neutraliſirt hat, vermittelſt des ſalpeterſ. Silbers die Menge der Salzſäure (es iſt nicht leicht eine ſo große Menge von ſchwefelſ. Salzen im Mineralwaſſer, daß ein Theil ſchwefelſ. Silber mit niederfallen könnte, ſonſt müßte man ſchwefelſ. Silber anwenden).

Beſtimmung der Baſen nach ihrer Menge.

1) Zuerſt ſchlägt man den Kalk durch kleeſaures Ammoniak nieder, und berechnet denſelben nach dem durch Rothglühen daraus erhaltenen kohlenſ. Kalk, oder indem man ihn durch Schwefelſäure in ſchwefelſauren Kalk verwandelt. Die einzige Unrichtigkeit, die in den Verſuch kommen könnte, wäre, daß man etwas zu viel ſalzſauren Baryt zugeſetzt hätte, indem dann auch kleeſaurer Baryt mit niederfallen würde. Man entfernt alſo den Baryt vorher durch ſchwefelſ. Ammoniak.

2) Die abfiltrirte Flüſſigkeit wird nunmehr bis auf 100° Fahr. erhitzt, und nöthigenfalls durch Abrauchen noch vermindert, dann eine Auflöſung von gewöhnlichem kohlenſaurem Ammoniak hinzugefügt, und darauf unmittelbar eine ſtarke Auflöſung von Phosphorſäure oder phosphorſ. Ammoniak, fortfahrend mit neuem Zuſatze von kohlenſ. Ammoniak, dergeſtalt, daß ein Ueberſchuß davon in der Flüſſigkeit ſo lange erhalten werde, als ſich noch ein Niederſchlag zeigt. Dieſen waſche und trockne man bei 100° Fahr., wo er dann 19 Proc. Talkerde anzeigt. Sicherer iſt es, ihn eine Stunde in anhaltender Rothglühhitze zu erhalten, worauf für 100,40 Talkerde in Rechnung gebracht werden. (Die nähere Prüfung ſ. u.)

3) Endlich wird das Waſſer bis zur Trockne abgeraucht, und im Platintiegel (oder auch einem Porzellantiegel) ſo lange erhitzt, bis alle Dämpfe (von gebildetem ſalzſ. Ammoniak, ſo wie dem bei Niederſchlagung der) Talkerde überſchüſſig zugeſetzten kohlenſauren Ammoniak verjagt ſind; zu welchem Zwecke man ſelbſt gelinde Rothglühhitze anwenden muß, worauf man aus dem Rückſtande auf die Menge des Natron ſchließt.

Die einzige Unrichtigkeit, die hiebei eintreten kann, hängt davon ab, daß man mehr Phosphorſäure zugeſetzt hat, als zur Bildung des phosphorſ. Doppelſalzes erforderlich iſt, in welchem Falle alsdann ein Theil des Rückſtandes aus phosphorſaurem Natron gebildet wird. Da indeſſen beide ohngefähr gleich viel Natron enthalten (was jedoch ſo ganz nicht der Fall iſt, da 100 Theile ſalzſ. N. 53,29, 100 Theile phosphorſ. Natron dagegen nur 46,7 davon enthalten), ſo wird die davon abhängige Unrichtigkeit nur wenig betragen.

Die etwa vorhandenen ſonſtigen Beſtandtheile, auf welche dieſe Art der Analyſe nicht Rückſicht genommen hat, welche ſich im Fortgange derſelben ohnedem verrathen werden, aber auch bei der vorläufigen Prüfung erkannt worden ſind, wird man am beſten dadurch beſtimmen, daß man beſondere Portionen Waſſer zu dieſem Behuf unterſucht. So beſtimmt man die Menge Eiſen durch die geeignete Methode, die Kieſelerde wird man durch die gallertartige Conſiſtenz (?), welche das Waſſer am Ende des Abrauchens annimmt, und durch Wiederauflöſung des Rückſtandes, wobei ſie zurückbleibt, und auch von Säuren nicht aufgenommen wird, entdecken, die Thonerde endlich wird bei dieſer Art zu verfahren, niedergeſchlagen werden, wenn man nach Ausſcheidung des Kalks durch kleeſ. Ammoniak das kohlenſ. Ammo-

niak hinzuſetzt, ehe die Phosphorſäure zugemiſcht wird. Kali wird man endlich in dem zuletzt übrig bleibenden Rückſtande durch ſalzſ. Platin=Oxyd entdecken *).

Eine noch einfachere Methode, die Murray am Ende vorſchlägt, kann gleichſam als eine Coalition der alten mit der neuen betrachtet werden. Nachdem das Waſſer etwas abgeraucht worden, trennt man die Kohlenſäure und Schwefelſäure durch ſalzſauren Baryt ab, verwandelt ſo alle Salze in ſalzſaure Salze, raucht mit aller Vorſicht zur Trockne ab, und behandelt den Salzrückſtand auf die oben angegebene Weiſe mit Alkohol, der dann den ſalzſ. Kalk, die ſalzſ. Talkerde (und wenn ſie vorhanden iſt, auch die ſalzſ. Thonerde) auflöſt, die man dann auf die bekannte Weiſe zerlegt, während bei dem im Alkohol unaufgelöſt gebliebenen Natron die Kie=

---

*) Dumenil hat einige Bemerkungen gegen die Murrayſche Methode mitgetheilt. Er behauptet, daß die Niederſchlagung der Schwefelſäure durch ſalzſ. Baryt, die Alaunerde und Kieſelerde, die etwa im Mineralwaſſer enthalten ſind, mit niederfallen, welche dann ſchwer vom Präcipitate zu trennen ſeyen. Indeſſen führt er keine beweiſenden Verſuche an. Der kohlenſaure Baryt, der ſich etwa bilden könne, reiße auch den Extractivſtoff mit nieder. Mag auch an der höchſten Genauigkeit, wenn dieſe nur außerweſentlichen Beſtandtheile mit vorhanden ſind, eingebüßt werden, ſo iſt doch für die Beſtimmung der eigentlichen Salze die Methode immer ſehr brauchbar. Er empfiehlt gleichſam eine gemiſchte Methode — will die in Kohlenſäure aufgelöſten Erden durch hinlänglich langes Kochen abgeſchieden und für ſich dargeſtellt, der Rückſtand des übrigen Waſſers ſoll dann in der angemeſſenen Menge Waſſer aufgelöſt, und der ſchwefelſaure Kalk durch Weingeiſt gefällt werden. Werden aber nicht auch andere ſchwefelſaure Salze mit niedergeſchlagen werden? Die noch mitgetheilte Bemerkung, daß eine Kochſalzlauge viel mehr Gyps auflöſt alb bloßes Waſſer (3:1) iſt alt. Schw. XXX. 1. S. 95.

ſelerde ſich finden wird. Die Austheilung der Säuren an die Baſen geſchieht nun nach der allgemeinen Regel, daß die auflöslichſten Salze als im Mineralwaſſer vorhanden angenommen werden. Die Salzſäure wird alſo dem Kalk und der Talkerde, und was nun noch übrig iſt, dem Natron, die Schwefelſäure dem Natron, und was noch etwa überſchüſſig iſt, der Talkerde, endlich die Kohlenſäure dem Natron und Eiſenoxydul zugetheilt. Die Baſen und Säuren müſſen ſo in einander aufgehen, daß vollſtändige Neutralität reſultirt, da letztere die Eigenſchaft des Mineralwaſſers im friſchen Zuſtande war.

242. a. Beleg zur Erläuterung.

Chemiſche Zerlegung des eiſenhaltigen Säuerlings zu Langenau bei Habelſchwerd in Schleſien. Von Dr. Joh. Barth. Trommsdorf *).

Das Waſſer war dem Verf. zur Analyſe überſandt worden. Es war noch ganz kryſtallhell, und auch an den Wandungen der Flaſche fand ſich kein Ueberzug.

Der Geſchmack des Waſſers war ſehr erfriſchend, ſäuerlich und gelinde eiſenhaft.

Durch die vorläufige Prüfung mit Reagentien zeigte ſich in dem Mineralwaſſer viel kohlenſaures Gas, ſchwefelſ. Salze, ſalzſ. Salze, Eiſen, Talkerde und Kalk als Baſen; alkaliſche Reactionen ließen ſich nicht wahrnehmen, ohngeachtet das Waſſer, wie ſich hernach zeigen wird, kohlenſaures Natron enthält; allein da das Natron im Waſſer im völlig neutralen Zuſtande enthalten iſt, ſo reagirt es ſelbſt dann faſt unbemerklich, wenn das Waſſer durch Verdunſten concentrirt worden iſt. Man glaubt ferner, es könne kein kohlenſaures Natron neben einem ſogenannten erdigen

*) N. J. d. Ph. V. 1. 319.

Salze beſtehen, ohne daſſelbe ſogleich zu zerſetzen: allein die Erfahrung lehrt das Gegentheil; die große Verdünnung, in welchem ſich die Stoffe in einem Mineralwaſſer befinden, ändert die Affinitätsgeſetze ab *), und der Kirwanſche Satz von den ſogenannten unverträglichen Salzen iſt längſt durch die Erfahrung widerlegt, ſo feſt auch manche Chemiker noch daran glauben mögen.

1) Zuerſt wurde der Gasgehalt beſtimmt, wobei der Verf. ganz das Verfahren beobachtete, das ich unter 1) im §. 238. ausführlich beſchrieben habe. Die Trübung des Waſſers in der Kugel erfolgte erſt, als das Waſſer zu ſieden anfieng, woraus hervorgeht, daß das Waſſer die in Kohlenſäure aufgelöſten Salze ſehr feſt hält. An der Luft ſetzt dagegen das Waſſer ſchon bei einer Erwärmung bis 40° R. ſein Eiſenoxyd ab, weil hier die Anziehung des Oxyduls zum Sauerſtoff mithilft.

Der Verf. ſtellte bei dieſer Gelegenheit auch einen Verſuch an, ob das kohlenſ. Gas über Alkohol aufgefangen werden könne. Dieſer verſchluckte aber daſſelbe begierig. Prieſtley's ältere und Sauſſure's **) neuere genaue Verſuche (denen zufolge der Alkohol ſelbſt viel reichlicher als das Waſſer — ein Vol. deſſelben 2,6 Vol. Gas — verſchluckt) haben das Nöthige ſchon darüber gelehrt.

2) Nun wurde die nähere Unterſuchung der feſten Beſtandtheile des Waſſers vorgenommen:

a. Acht Pfund (à 16 Unzen) wurden bei ſehr gelinder Wärme bis auf 6 Pfund verdunſtet, um die freie Kohlenſäure auszutreiben, und das Waſſer zu concentriren, um eine beſſere Reaction der anzuwendenden

---

*) Wir würden eher ſagen, durch den Conflict der Affinität mit andern Kräften ändern ſich die Erfolge ab.

**) Gilb. Ann. N. F. XVII. S. 115.

Scheidungsmittel zu bewirken. Man ließ das Waſſer klar abſetzen, brachte den während dem Verdunſten erhaltenen Niederſchlag auf ein Filter, wuſch ihn ſorgfältig mit deſtillirtem Waſſer aus, ließ ihn trocknen, und bezeichnete ihn mit No. X.

b. Das von dem Niederſchlage abgeſonderte Waſſer nebſt dem Abſüßwaſſer wurde nun mit der größten Vorſicht tropfenweiſe ſo lange mit reiner ſalzſ. Barytauflöſung verſetzt, als noch ein Niederſchlag erfolgte. Man ließ den Niederſchlag ſich ſetzen, goß den größten Theil des darüber ſtehenden Waſſers hell ab, brachte dann den Rückſtand nebſt dem Niederſchlag auf ein Filter von bekanntem Gewichte, wuſch alles ſorgfältig aus, und trocknete das Filtrum ſo lange bei 80° Reaum., bis es nichts mehr an Gewicht verlor *). Der weiße Rückſtand wog nach Abzug des Filtrums 14,22 Gran. Er wurde mit verdünnter Salzſäure behandelt, mit welcher er ſtark aufbrauſte, und einen kleinen Rückſtand hinterließ, der nach dem Auswaſchen, Trocknen und Ausglühen 1,77 Gr. wog, und ſich wie ſchwefelſ. Baryt verhielt. Die Auflöſung in Salzſäure verhielt ſich wie ſalzſ. Baryt. Demnach hatte der ganze Niederſchlag beſtanden: aus 12,45 kohlenſ. Baryt, wofür dem Waſſer an Kohlenſäure 2,78 Gran, und aus 1,77 Gr. ſchwefelſ. Baryt, wofür dem Waſſer 0,60 Schwefelſäure zu berechnen iſt.

c. Jetzt konnte das Waſſer bloß ſalzſaure Verbindungen enthalten. Es wurde zuerſt mit kleeſaurem Ammoniak verſetzt, welches aber keine Trübung hervorbrachte, und woraus man auf die Abweſenheit des ſalzſauren Kalks ſchließen konnte. Man ſchritt daher zur Scheidung der Talkerde, indem das Waſſer mit kohlenſ.

*) Dieſer Rückſtand hätte wohl bis zum gelinden Glühen erhitzt werden müſſen.

Ammoniakauflöſung und mit phosphorſ. Ammoniak ſo lange verſetzt wurde, als noch ein Niederſchlag erſchien, wobei jedoch genau beobachtet wurde, daß das Waſſer ſtets Ammoniak im Ueberſchuſſe behielt. Der erhaltene Niederſchlag ward ſorgfältig geſammelt, mit Waſſer ausgewaſchen, getrocknet und im Platintiegel bis zur Entfernung des Ammoniaks erhitzt. Die zurückbleibende phosphorſ. Talkerde wog 14,5 Gr.; wenn nun in 100 dieſer phosphorſ. Talkerde 40 Talkerde (daß dieſe Menge zu groß angenommen iſt, darüber ſ. unten) enthalten ſind, ſo ſind in den erhaltenen 14,5 Gr. enthalten 5,8 Gran. Nun war aber auf dem Filter noch $1\frac{1}{2}$ Gr. von dem Doppelſalze zurückgeblieben — in 100 Theilen deſſelben ſind aber enthalten 19 reiner Talkerde (eine ſehr unſichere Rechnung, ſ. unten), folglich in jenen $1\frac{1}{2}$ 0,28 was zu dem vorigen hinzugefügt 6,08 Gran giebt.

d. Jetzt wurde nun das Waſſer gelinde zur Trockne abgedunſtet, der Rückſtand in einem Platintiegel ſo lange geglühet, bis ſich keine Dämpfe mehr daraus entwickelten, und dann der Tiegel mit dem Inhalte genau gewogen. Der geſchmolzene ſalzige Rückſtand betrug 30,5 Gran, und verhielt ſich wie reines Kochſalz, (es iſt zu verwundern, daß es dem Verf. gelang, das phosphorſ. Ammoniak gerade nur in der erforderlichen Menge hinzu zu ſetzen, um gänzlich in das phosphorſaure Doppelſalz verwandelt zu werden, ſo daß ſich kein phosphorſaures Natron bilden konnte), welche nach dem Verhältniß 100 : 53,29 gerade 16,25 Natron enthalten.

e. Nachdem nun die Beſtandtheile des Waſſers auf die angezogene Art ausgeſchieden worden, ſo wurde zur Unterſuchung des Niederſchlags geſchritten, der bei der Verflüchtigung des kohlenſ. Gaſes ſich ausgeſchieden hatte, und mit No. X. bezeichnet war.

Dieſer Niederſchlag war gelblich gefärbt, und ziemlich locker ſtaubicht; er wurde in ein Kölbchen gebracht, mit deſtill. Waſſer erhitzt, und tropfenweiſe reine Salzſäure hinzugeſetzt, worauf ſogleich unter Aufbrauſen eine vollſtändige Auflöſung erfolgte. Das Filtrum, worauf der Niederſchlag geſammelt worden, war ein wenig gelblich gefärbt, und wurde mit verdünnter Salzſäure digerirt, und mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen, worauf es ganz ungefärbt erſchien.

f. Die ſalzſaure gelbgefärbte Auflöſung wurde mit Aetzammoniakflüſſigkeit verſetzt, und das niedergefallene rothe Eiſenoxyd bald durch das Filtrum abgeſchieden, ſorgfältig ausgewaſchen und nach dem Trocknen in einem offenen Platintiegel ſtark ausgeglüht; es wog 2,45 Gr. und verhielt ſich als reines vollkommenes Eiſenoxyd. Als kohlenſ. Eiſenoxydul gedacht, betrug ſeine Menge nach bekannten Proportionen des Oxyds zum Oxydul, und dieſes zum kohlenſ. 2,57 Gran.

g. In der vom Eiſen-Niederſchlag abfiltrirten Flüſſigkeit wurde das freie Ammoniak mit Salzſäure abgeſtumpft, der Kalk durch kleeſ. Ammoniak niedergeſchlagen, der kleeſ. Kalk durch Glühen in kohlenſ. und endlich durch Schwefelſäure in ſchwefelſ. Kalk verwandelt. Nach deſſen Menge berechnet ergaben ſich 8,79 reiner Kalk, welchem ein Gewicht von 15,58 kohlenſ. Kalk entſpricht.

h. Nun wurde noch durch kohlenſ. Natron auf die bekannte Weiſe die kohlenſ. Talkerde abgetrennt, und bei 80° R. ſo lange getrocknet, als ſie noch etwas am Gewichte verlor. So wurden 0,925 kohlenſ. Talkerde erhalten.

i) Da das kleeſ. Ammoniak mit dem Kalk vielleicht etwas Talkerde mit niedergeriſſen haben konnte, ſo wurde

der in G daraus erzeugte ſchwefelſ. Kalk auf Bitterſalz unterſucht, es zeigte ſich aber keine Spur davon.

Berechnet man nun die Beſtandtheile der mit einander verbundenen Säuren und Baſen (mit Ausnahme der durch das Erhitzen gasförmig verflüchtigten Kohlenſäure) ſo findet man folgende:

2,78	Gran	Kohlenſäure
0,60	—	Schwefelſäure
6,08	—	Talkerde
16,25	—	Natron.

Hiezu kömmt noch die Salzſäure, die noch durch keinen directen Verſuch beſtimmt worden iſt, deren Menge ſich aber hernach ergeben wird; ferner kommen dazu noch die binären Verbindungen, die bei der verflüchtigten Kohlenſäure ſich aus dem Waſſer ausgeſchieden haben, nämlich:

3,57	kohlenſ.	Eiſenoxydul
15,58	—	Kalk
0,92	—	Talkerde

welche in dem Waſſer als überkohlenſaure Salze gedacht werden können. Dieſes wären nun die Beſtandtheile des Mineralwaſſers. Stellen wir uns nun vor, daß obengenannte Säuren und Baſen in dem Mineralwaſſer in dem Zuſtande der binären Verbindungen, d. h. der Salze enthalten ſeyen, ſo frägt ſich: nach welchen Grundlagen ſollen wir die Verbindungen anordnen? Ohne Zweifel nach ihrer Leichtauflöslichkeit, denn dafür ſpricht die Analogie.

Die Kohlenſäure, welche noch nach dem Abdunſten im Waſſer enthalten war, kann nur an das Natron gebunden geweſen ſeyn; nach dem Verhältniß von 39,83 Kohlenſäure zu 60,17 Natron werden alſo 2,78 Kohlen-

ſäure mit 4,19 Natron zu 6,97 waſſerleeren kohlenſ. Natron verbunden geweſen ſeyn. Nun hatten wir aber 16,25 reines Natron in dem Waſſer gefunden, es blieben alſo übrig 16,25 — 4,19 = 11,06.

Die Schwefelſäure, die wir in dem Waſſer fanden = 0,60 iſt wahrſcheinlich auch an das Natron gebunden, weil das ſchwefelſ. Natron auflöslicher als die ſchwefelſ. Talkerde und der ſchwefelſ. Kalk iſt. Obige 0,60 geben nach dem Verhältniß 56,18 : 100, 1,06 trockenes ſchwefelſ. Natron.

Da nun keine Säure, außer den berechneten, weiter in dem Waſſer enthalten iſt als Salzſäure, ſo muß dieſe die Talkerde geſättiget haben. Nun ſättigen 42,99 Talkerde 57,01 Salzſäure zu 100 ſalzſ. Talkerde, folglich geben 6,08 reine Talkerde 14,14 reine ſalzſ. Talkerde.

Von dem im Waſſer gefundenen reinen Natron bleiben aber noch nach Abrechnung des mit der Kohlenſäure und Schwefelſäure geſättigten Theils 11,60 übrig, dieſe müſſen ebenfalls dem Waſſer als ſalzſ. Natron berechnet werden, und entſprechen einer Menge von 21,76 Gran Kochſalz.

Daß die Menge der Salzſäure, welche man in dem Kochſalz, das wir bei der Unterſuchung erhielten, enthalten iſt, etwas weniger beträgt, als die zur Sättigung der angeführten Baſen, iſt leicht begreiflich, denn während der Analyſe des Waſſers hatte ſich ja ein Theil der Salzſäure mit dem zugeſetzten Ammoniak verbunden, und war hernach als Salmiak verflüchtigt worden. Zum Ueberfluſſe hätte indeſſen die Menge der Salzſäure auch noch durch einen directen Verſuch beſtimmt werden können. — 8 Pfund des Mineralwaſſers enthalten demnach an feſten Beſtandtheilen:

6,97	waſſerfreies	kohlenſ. Natron
1,06	—	ſchwefelſ. Natron
21,76	—	ſalzſ. Natron
14,14	—	ſalz. Talkerde
3,57	—	kohlenſ. Eiſenoxydul
15,58	—	— Kalk
0,92	—	— Talk

an flüchtigen Beſtandtheilen 245,60 Kubikzoll kohlenſ. Gas.

243. **Abtrennung der Talkerde durch phosphorſaure Salze. Eigene Verſuche hierüber. Saures phosphorſ. Ammoniak als Reagens.**

Dieſe ſchon oben nach Murray vorläufig beſchriebene Methode der Abtrennung der Talkerde durch phosphorſaure Salze iſt in der That für manche Fälle ein Gewinn zur leichten Abtrennung und Beſtimmung der Talkerde, und verdient hier nachträglich zu den bereits im erſten Bande abgehandelten Methoden (S. 207 und 514 näher erörtert zu werden. Wie es ſcheint, hat Wollaſton dieſe Methode zuerſt eingeführt *). Dieſer ſchreibt vor, zu einer Auflöſung eines Talkſalzes erſt kohlenſ. Ammoniak und hierauf phosphorſ. Natron hinzuzuſetzen, wodurch die Bildung des Doppelſalzes aus Phosphorſäure, Ammoniak und Talkerde beſtimmt werde, das als höchſt ſchwer auflöslich ſich abtrenne. Murray wendet aber gegen dieſe Methode für die Unterſuchung der Mineralwaſſer die doppelte Unbequemlichkeit ein, daß an die Stelle der Talkerde, die mit der Salzſäure verbunden war, das Natron des phosphorſ. Natrons trete, wodurch die Menge des ſalzſauren Natrons im Rückſtande vermehrt werde, deſſen hinzugekommene Menge

*) Vgl. Murray's angef. Abhandl. S. 280.

nur erſt durch Berechnung ſich werde ausmitteln laſſen, und daß auch leicht ein Ueberſchuß von phosphorſaurem Natron hinzukommen könne, der gleichfalls den Rückſtand vermehre, ohne eigentlich geſchätzt werden zu können. Er ſubſtituirte alſo dieſer Methode die bereits oben näher beſchriebene. Ich habe dieſelbe einer genauen Prüfung unterworfen, und folgende Reſultate erhalten, welche mir für die Würdigung und richtige Anwendung derſelben nicht unwichtig ſcheinen.

1) Die Phosphorſäure mit Hülfe von überſchüſſigem kohlenſ. Ammoniak oder Aetzammoniak iſt unſtreitig das empfindlichſte Reagens für Talkerde, durch welche Säure dieſe auch aufgelöſt ſeyn mag, denn die Gränze der eben noch merklichen Trübung findet z. B. erſt bei 50000facher Verdünnung der ſchwefelſauren Talkerde ſtatt, während das bloße kohlenſaure Ammoniak ſchon bei 50facher Verdünnung keine merkliche Trübung mehr bewirkt.

2) So ſchwer auflöslich aber auch das Doppelſalz in bloßem Waſſer iſt, ſo leicht auflöslich iſt es in Säuren und ſelbſt in der Kohlenſäure. Daher wird durch die aus dem kohlenſauren Ammoniak freiwerdende Kohlenſäure ein Theil des gebildeten Salzes aufgelöſt gehalten, und eine wichtige Vorſichtsmaßregel iſt daher, die Flüſſigkeit ſtark zu erwärmen, wo ſich dann erſt der Niederſchlag reichlich und dann einigermaßen mehr kryſtalliniſch abſcheidet.

3) Eine Unbequemlichkeit bei dieſer Abtrennungsweiſe iſt, daß ſich das Doppelſalz leicht an die Wände des Glaſes anlegt und ſtark daran adhärirt. Dieß vermeidet man eher, wenn man die Füllung in einer Porzellänſchale vornimmt und ſtatt kohlenſ. Ammoniak ätzendes Ammoniak nimmt.

4) Es iſt unmöglich, die Menge der Talkerde nach der Menge des etwa bei 100° F. getrockneten Salzes zu beſtimmen, denn ſchon bei der gewöhnlichen Temperatur fängt das Salz an Ammoniak zu verlieren, und überſchüſſige Säure zu zeigen, und es läßt ſich daher durch keine andere Temperatur auf einen feſten Beſtand bringen, als durch ſtarke anhaltende Glühehitze, durch welche ſowohl ſein Waſſer als ſein Ammoniakgehalt gänzlich verjagt werden. Indeſſen ſind die Chemiker über das Verhältniß der Talkerde in hundert Theilen des ſo geglühten Salzes nicht mit einander einig. Murray legt ſeinen Berechnungen 40 Talkerde auf 100 Theile des geglühten Doppelſalzes zu Grunde. Dieſem ſind ohne fernere Prüfung mehrere deutſche Chemiker gefolgt, namentlich Stromeyer (Analyſen der Mineralkörper S. 355.) Trommsdorf (Journal der Pharm. VII. 2. S. 44). Eigentliche Analyſen dieſes merkwürdigen Doppelſalzes, welche zu einer genauern Beſtimmung führen könnten, rühren von Herrn Lindbergſon (Schw. Journal XXX. S. 437) und von Riffault (Trommsd. N. J. d. Ph. VII. I. 302) her, die aber ſehr von einander abweichen. Riffaults Analyſe gründet ſich auf die Vorausſetzung, daß in 100 Theilen waſſerfreier *) ſchwefelſaurer Talkerde 33,026 Talkerde enthalten ſeyen. Da ihm nun 100 dieſes Salzes 93,353 des geglühten Doppelſalzes gaben, ſo folgt daraus in 100 Theilen ein Gehalt von

*) Ich erlaube mir hier, den würdigen Herausgeber des Journals der Pharmacie auf die Verſtöße, die ſich nicht ſelten die Mitarbeiter, welchen er die Ueberſetzung ausländiſcher Aufſätze anvertraut, zu Schulden kommen laſſen, aufmerkſam zu machen. Das franzöſiſche Wort anhydre iſt in dieſem Journale ſtatt durch waſſerfrei durch waſſerhaltig überſetzt, wodurch der Sinn gänzlich entſtellt wird.

35,378. Nimmt man aber nach der ſpätern Analyſe von Berz. in 100 Theilen ſchwefelſ. Talkerde 34 Theile Talkerde an, ſo verändert ſich jener Gehalt zu 36,448. Uebrigens fand Riffault, daß das Doppelſalz ſchon bei 60° C. einen Theil Ammoniak fahren laſſe; er trocknete es daher mit aller Vorſicht unter der Luftpumpe ein, und ſo erhielt er dann aus 100 Theilen 52,525 flüchtige Theile, welche fernere Verſuche als aus 13,880 Ammoniak und 38,645 Waſſer zuſammengeſetzt zeigten, ſo daß das noch mit all ſeinem Kryſtalliſationswaſſer verſehene Salz zuſammengeſetzt iſt aus:

36,667 Phosphorſäure
16,808 Talkerde
13,880 Ammoniak
38,645 Waſſer.

Dagegen giebt Lindbergſon die Miſchung an zu

48,90 Säure
14,00 Talkerde
11,65 Ammoniak
25,45 Waſſer.

Dieſer letztern Angabe zufolge würden demnach 100 Theile des geglühten Salzes nur 22,5 Talkerde kommen, wobei offenbar in der Analyſe ein Irrthum ſtattgefunden haben muß. Ich ſelbſt habe, ohne mich in eine genauere Beſtimmung des Waſſer- und Ammoniakgehalts, die immer ſehr ſchwierig iſt, einzulaſſen, bloß begnügt, durch mehrere Verſuche zu beſtimmen, wie viel eine näher genau beſtimmte Menge Talkerde theils aus der Salzſäure, theils aus der Schwefelſäure niedergeſchlagen, von dem geglühten Doppelſalze gebe. Schlug ich ſo nieder, daß ich Phosphorſäure und Aetzammoniak hinzuſetzte, und für einen Ueberſchuß des letzteren ſorgte, ſo bekam ich eine etwas größere Menge, als wenn ich nach Riffaults Methode erſt neutrales phos-

phorſ. Natron und dann neutrales kohlenſ. Ammoniak anwendete. Im letzteren Falle war das Mittel aus 2 Verſuchen 39 Talkerde auf 100, im erſtern Falle dagegen 43. Es bleibt alſo in dieſer Art der Beſtimmung der Talkerde bisweilen eine kleine Unbeſtimmtheit, die jedoch nicht ſo groß iſt, um dieſer Abtrennungsart der Talkerde den Vorzug vor den andern Methoden ſtreitig zu machen. Uebrigens iſt das phosphorſ. Talkammoniak ein baſiſches Doppelſalz, in welchem gleiche Proportionen von jeder Baſe ſich befinden, und ſo viel Phosphorſäure, um mit einer einzelnen derſelben ein neutrales Salz zu geben.

5) Ein vortreffliches Reagens, um zu erkennen, ob in einem Waſſer kohlenſaure Talkerde enthalten iſt, gewährt das ſaure phosphorſaure Ammoniak. Man kann es aus einer nicht geſättigten Verbindung der Phosphorſäure mit Ammoniak durch Kryſtalliſation bereiten. Es kryſtalliſirt in 4ſeitigen Tafeln. Eine Auflöſung deſſelben zerſetzt die ſchwefelſ. oder ſalzſ. Talkerde nicht, aber wohl entzieht dieſelbe die Talkerde der Kohlenſäure. Erfolgt daher in einem Waſſer, das man vorher aufgekocht, um etwaigen in freier Kohlenſäure aufgelöſten Kalk abzuſcheiden, und filtrirt hat, durch den Zuſatz jenes Reagens Trübung, ſo deutet dieſes auf das Daſeyn kohlenſ. Talkerde, welche man auch vollſtändig dadurch abſcheiden kann.

244. Beſtimmung des Eiſen-Gehalts.

Ein wichtiger Punkt in der Analyſe der Mineralwaſſer iſt die genaue Beſtimmung des Eiſengehalts, der oft ſo gering iſt, daß er kaum für ſich auf der Wage dargeſtellt werden kann, und darum doch nicht gleichgültig für die Beurtheilung der Wirkſamkeit eines Mineralwaſſers. Um ſo kleine Mengen von Eiſen doch noch mit

hinlänglicher Genauigkeit zu beſtimmen iſt ihre Verwandlung in Berlinerblau zu empfehlen. Ich habe ſchon im erſten Bande (S. 239.) dieſe Methode nach Porrets Vorſchrift, die vorzüglich zweckmäßig zur Beſeitigung möglicher Unrichtigkeiten iſt, angegeben. Um zu verhindern, daß das im Ueberſchuſſe zugeſetzte blauſ. Eiſenkali nichts vom Berlinerblau aufgelöſt zurückhalte, muß man die Eiſenſolution vorher mit Salmiak ſättigen, auch den Niederſchlag auf dem Filter mit einer Salmiakauflöſung ausſüßen. (Berz. in Gilb. 1823. II. 143). Ich bemerke noch, daß das Eiſen, das in den eigentlichen Stahlwaſſern ſtets als kohlenſ. Eiſenoxydul vorkömmt, vorher oxydirt werden muß, was aber ſchon beim Abrauchen, noch mehr aber beim Auflöſen des nach der Ausziehung durch Weingeiſt und Waſſer übrigen Rückſtandes in Salpeterſalzſäure geſchieht, worauf man dann, nach vorheriger Abſtumpfung der freien Säure, durch eiſenblauſaures Kali niederſchlägt, und den Niederſchlag in einer Wärme von 30—40° R. trocknet. 100 Theile deſſelben zeigen 34,225 in der Auflöſung vorhanden geweſenes Eiſenoxyd an, welche gleich ſind 30,70 Eiſenoxydul, die ſelbſt wieder das Aequivalent von 49,890 kohlenſ. Eiſenoxydul ſind, ſo daß dieſes gerade die Hälfte der erhaltenen Menge des Berlinerblaues iſt. Wo indeſſen die Menge des Eiſens nicht ganz gering iſt, möchte die unter §. 238. angeführte Methode immer noch den Vorzug verdienen.

245. Beſonderheiten bei Zerlegung der Schwefelwaſſer.

Ich habe bei der Darſtellung der ſonſt gewöhnlich zur Zerlegung der Mineralwaſſer befolgten Methode auf das beſondere Verhalten der Schwefelwaſſer nicht Rückſicht genommen, und Murray's Formel berückſich-

tigt dieſelben eben ſo wenig. Es ſollen nehmlich in einigen dieſer Schwefelwaſſer zwei beſonders für ſie karakteriſtiſche Beſtandtheile vorkommen, deren Daſeyn mit dem geſchwefelten Waſſerſtoffe in Beziehung ſteht, und auf welche Weſtrumb in ſeiner Schrift über die Eilſener Schwefelquellen zuerſt aufmerkſam gemacht hat, nehmlich ein ganz eigenthümlicher Stoff, welchen Weſtrumb ſchwefelhaltigen Stinkſtoff oder Stinkharz nennt und hydrothionſaure Salze.

1) Das ſogenannte Stinkharz oder der ſchwefelhaltige Stinkſtoff.

Dieſer Stoff verrieth ſich in ſeiner Unterſuchung der Eilſener Waſſer durch die Zunahme eines unerträglich ſtinkenden Geruchs gegen das Ende des Abdampfens, und durch einzelne Harz- oder Oeltropfen, welche dann auf der Oberfläche des Waſſers zu ſchwimmen ſchienen, und welche beſonders unterſucht den ſtinkenden Schwefelgeruch ausdünſteten. Um dieſen Stoff in größerer Menge zu erhalten, muß man das Mineralwaſſer äußerſt langſam und in ſehr genau bedeckten Gefäßen abdampfen. Er findet ſich dann in dem Alkohol, womit man den Rückſtand, um die ſalzſauren Erden aufzulöſen, ausgezogen hat. Beim Abdampfen der geiſtigen Auflöſung erſcheint dieſer Stoff gleichſam wie ein gelbliches Fett, oder der Alkohol nimmt gleichſam eine fettähnliche Conſiſtenz an, dann wird er harzartig und braun; trocken iſt dieſer Stoff ſchwarzbraun, wird aber an der Luft fettartig und feucht. Er ſtinkt unerträglich, faſt wie ranziges Fett und Schwefel, am unerträglichſten aber, wenn man die braune auf ein Minimum abgedampfte Auflöſung mit etwas Waſſer vermengt. Beim Abdampfen läßt der Alkohol Schwefel fallen, und das Stinkharz wird nach wiederholten Auflöſungen im

Alkohol und Abdampfungen in Schwefel und in ein ſchwarzbraunes Harz zerlegt. Dieſes Harz löſt ſich im Alkohol zu einer braungelben Tinktur bis auf ein Minimum von ſehr braunem Rückſtand völlig auf. Dieſer, ſo wie das Harz brennen auf einer glühenden Eiſenplatte mit blauer Schwefelflamme, blähen ſich auf, und ſtoßen einen Harzgeruch aus. In Waſſer iſt dieſer Stinkſtoff auflöslich, ſo lange man den Weingeiſt noch nicht hat gänzlich verdampfen laſſen; iſt dieß geſchehen, ſo iſt er beinahe unauflöslich. Seine Auflöſung ſoll Lackmustinktur röthen — mit Aetzammoniak ſoll er eine dem Spiritus Beguini ähnliche Flüſſigkeit, mit Kalkwaſſer hydrothionſauren Kalk (?) geben, und dieſe verſchiedenen Verbindungen ſollen Silber, Blei, Spießglanz (?) und Queckſilber aus ihren Auflöſungen mehr oder weniger braun füllen.

Auf einen Gran Schwefel, der ſich (als graues Pulver) bei dem mehrmals wiederholten Abdampfen abſetzt, rechnet Weſtrumb nach einer ohngefähren Schätzung 10 Gran Stinkharz (daß bei dieſem Verfahren auch ein Theil ſalzſ. Talkerde, die ſich in der Auflöſung mit befinden kann, zerſetzt werde, bedarf kaum erinnert zu werden).

Daß dieſer Stoff mehr ein Produkt der Operation ſey, denn als ſolcher ſchon vorher im Mineralwaſſer exiſtirt habe, ließ ſich zum voraus erwarten, und die neuen Unterſuchungen über die verſchiedenen Verhältniſſe, in welchen ſich der Schwefel mit dem Waſſerſtoff verbinden, und unter andern auch einen flüſſigen einigermaßen balſamartigen Körper bilden kann, haben vollends den Schlüſſel zur Erklärung gegeben. Wurzer hat nach dieſer Idee intereſſante Verſuche mit dem Nenndorfer Schwefelwaſſer angeſtellt, und dadurch dieſe Sache noch wei-

ter aufgeklärt. Er fand nehmlich dieſen Stoff gleichfalls in dieſem Waſſer, wenn er es vorher nicht entſchwefelt hatte. Vollkommen an der Luft durch hinlänglich langes Stehen in flachen Gefäßen entſchwefeltes Waſſer gab Wurzer keine Spur dieſes Stinkharzes, ſondern nur gewöhnlichen ſogenannten harzigen Extractivſtoff. Wurzer bemerkte indeſſen beim vorſichtigen Abdampfen des friſchen Waſſers in wohlbedeckten Gefäßen nicht jenen unerträglichen Geruch, auch keine Oeltropfen, weßwegen er dem Alkohol ſelbſt einen Hauptantheil an ſeiner Erzeugung beim Ausziehen des Rückſtandes zuſchreibt. Beim Verdunſten des letzten Drittheils des Alkohols, womit der Rückſtand des nicht entſchwefelten Waſſers ausgezogen worden war, wurden braune öhlichtharzige Streifen ſichtbar, und als zu der ſehr in die Enge gebrachten Flüſſigkeit Waſſer hinzugeſetzt wurde, entſtand ein Niederſchlag, doch vermehrte ſich bei dieſem Zugießen der üble Geruch nicht, und erſt beim beinahe vollendeten Abdampfen entſtand der höchſt widrige dem Allium ursinum ähnliche Geruch. Das ſonſtige Verhalten beobachtete Wurzer mit Weſtrumbs Angaben übereinſtimmend. Die ganz neuerlich von Wurzer mit dem Nenndorfer Waſſer wiederholten Verſuche gaben die gleichen Reſultate. (a. a. O. S. 67 fg.) Wurde beſonders das Waſſer beim völligen Ausſchluß der Atmosphäre durch hinlängliches Kochen von allem Schwefelwaſſerſtoff befreit, ſo zeigte ſich keine Spur von Stinkharz, ſondern das erhaltene Harz war geruchlos, bräunlich und weich — fand aber beim Zutritt der Atm. das Abdampfen ſtatt, ſo wurde ein mehr gelblich weißer, harter, brüchiger, ſtark nach Knoblauch riechender Stoff beim Verdunſten des Alkohols erhalten, und auch in dem übrigen Rückſtande fand ſich Schwefel. Das Eilſener Waſſer ſelbſt gab Wurzer unter denſelben Umſtänden die

gleichen Reſultate. Offenbar bildet ſich dieſer Stoff bei dem vorſichtigen Abdampfen unter ſo viel möglich abgehaltenem Zutritt der Luft durch Zerſetzung bloß eines Theils des geſchwefelten Waſſerſtoffs, deſſen Schwefel ſich mit einem andern Theile des geſchwefelten Waſſerſtoffs verbindet, und dieſen in liquiden Waſſerſtoffſchwefel verwandelt. Vielleicht daß die ſtärkere Bindung des geſchwefelten Waſſerſtoffs, wenn das Schwefelwaſſer viel Kalk enthält, vielleicht auch ein in demſelben enthaltener harziger Stoff zur Bildung des Stinkharzes beiträgt. Daß kleine Abänderungen in den Umſtänden der Bildung deſſelben hinderlich oder förderlich ſeyn können, wird keinem Chemiker auffallen, der da weiß, wie oft der Verſuch mißlingt, aus Kalkſchwefelleberauflöſung durch Salzſäure liquiden Waſſerſtoffſchwefel zu bereiten.

2) Hydrothionſaure Salze, beſonders hydrothionſaurer Kalk.

Die Entſcheidung über das Daſeyn hydrothionſaurer Salze (wenn kohlenſ. Natron, ſo ſoll zugleich hydrothionſaures Natron, wenn kohlenſ. Kalk, zugleich hydrothionſaurer Kalk vorhanden ſeyn) ſcheint geringeren Schwierigkeiten zu unterliegen, nach dem was bei der vorläufigen Prüfung durch Reagentien in dieſer Hinſicht ſchon bemerkt worden iſt. Weſtrumb überzeugte ſich vom Daſeyn deſſelben in den Eilſener Mineralwaſſern vorzüglich dadurch, daß das nur mäßig bis zur Abſcheidung der Gasarten und kohlenſauren Erden erhitzte und dann ſchnell filtrirte Waſſer beim Zuſatze der Schwefelſäure den Geruch nach geſchwefeltem Waſſerſtoff aushauchte, und Salpeterſäure einen Niederſchlag von Schwefel darin bildete — daß ferner durch vorgängiges Aufkochen im pnevmatiſchen Apparate (beim abgehaltenen Zutritte der Luft) von ſeinem Schwefelwaſſerſtoffgaſe befreites und

mit hinlänglichem Alkohol zur Abſcheidung des ſchwefelſ. Kalks und der übrigen ſchwefelſauren Salze verſetztes und von dem Niederſchlage abfiltrirtes Waſſer beim Abrauchen an freier Luft doch noch eine anſehnliche Menge von ſchwefelſaurem Kalke gab. Indeſſen bleibt es doch ſonderbar, daß andere Reagentien das Daſeyn des hydrothionſauren Salzes im Eilſener Waſſer nicht anzeigten, denn Weſtrumb bemerkt ausdrücklich, daß das abgeſottene und friſch filtrirte Waſſer weder auf den Zuſatz von Arſenik, noch von ſalzſ. Spießglanzoxydul, noch von eſſigſ. Kupfer, noch von eſſigſ. und ſalpeterſ. Blei die Erſcheinungen zeigte, welche von hydrothionſ. Salzen zu erwarten waren, nur letztere gaben eine gelbe, ſich ins Bräunliche ziehende Farbe. Nach Weſtr. ſoll während des Abdampfens der hydrothionſaure Kalk ſich vorzüglich durch einen grünlichweißen oder gelben pulverigen Niederſchlag verkündigen, welches eine Folge ſeiner Zerſetzung ſey. Um die Menge des hydrothionſauren Salzes zu beſtimmen, ſoll man den Salzrückſtand wiederholt auflöſen und abrauchen, bis beim Abdampfen keine weitere Trübung erfolge, den ſich abſetzenden Schwefel ſammeln und vorſichtig trocknen. Für jeden Gran Schwefel, den man ſo erhalte, könne man dem Schwefelwaſſer 20 Gr. hydrothionſauren Kalk anrechnen. Die Ungenauigkeit einer ſolchen Methode leuchtet ohne nähere Kritik ein. Eine andere Methode, die Weſtrumb empfiehlt, beſteht darin, das abgeſottene Schwefelwaſſer mit etwa dem gleichen Gewichte Alkohol zu verſetzen, um die ſchwefelſ. Salze und insbeſondere den ſchwefelſ. Kalk abzuſcheiden, und dann das filtrirte Waſſer an freier Luft in flachen Gefäßen abzurauchen, wobei dann der hydrothionſaure Kalk in ſchwefelſauren Kalk verwandelt werde, eine Verwandlung, die man durch den Zuſatz von Salpeterſäure befördern könne, worauf man für den erhaltenen

Gyps das doppelte an hydrothionſ. Kalke zu rechnen habe. Bei freier Kohlenſäure, die ſich in den bis jetzt unterſuchten Schwefelwaſſern allezeit gefunden hat, zweifle ich ſehr an dem Daſeyn des hydrothionſ. Kalks, da die Kohlenſäure ſich doch eher deſſelben bemächtigen und die Hydrothionſäure austreiben würde. Auch fand Wurzer keine Spur von hydrothionſ. Salzen im Nenndorfer Waſſer, ſo wenig als nach ſeinen neueſten Verſuchen im Eilſener Waſſer (a. a. O. S. 88.) Immer würde ich vorziehen, das hinlängliche Zeit beim Ausſchluſſe der Atmosph. in einem angemeſſenen Apparate gekochte und von dem freien Schwefelwaſſerſtoffe befreite Waſſer durch eſſigſ. Kupfer niederzuſchlagen, und den Niederſchlag mit Salzſäure zu digeriren, um das etwa durch kohlenſ. Natron oder kohlenſ. Talkerde mit niedergeſchlagene kohlenſ. Kupferoxyd aufzulöſen, und nach der Menge des Schwefelkupfers die Menge der Hydrothionſäure, und darnach die des hydrothionſ. Natrons oder Kalks zu berechnen. Thenard *) empfiehlt das hydrothionſaure Salz, nachdem man die Gaſe ausgetrieben hat, durch Eſſigſäure, welche man durch eine in den Tubulus der Retorte eingepaßte, mit einem Trichter verſehene Röhre zumiſcht, zu zerſetzen, und das ſich entbindende Gas durch ſaures ſchwefelſ. Blei, das in einer Woulfiſchen Flaſche vorgeſchlagen iſt, ſtreichen zu laſſen, um nach der Menge des Schwefelblei's die Menge der Hydrothionſäure zu beſtimmen. Wie will man aber alle entwickelte Luft hinüberbringen, und wird nicht die atm. Luft der Gefäße zerſetzend einwirken? Ein anderer Vorſchlag deſſelben, der aber noch weniger praktiſch iſt, geht dahin, das aufgekochte Waſſer, vorausgeſetzt daß es kein kohlenſ. Natron enthält, mit verſüßtem Queck-

*) a. a. O. S. 216—220.

ſilber zuſammen zu ſchütteln, und aus der Menge des Schwefelquecksilbers den geſchwefelten Waſſerſtoff und daraus das hydrothionſaure Salz zu beſtimmen. Wie ſoll man aber das gebildete Schwefelquecksilber von dem übrigen verſüßten Quecksilber abtrennen!? Kielmeyer hat in ſeiner Unterſuchung des Schwefelwaſſers von Stachelberg den Salz-Rückſtand dieſes Schwefelwaſſers einer Sublimation unterworfen *), und den dadurch erhaltenen kohlenhaltigen Schwefel unter den Beſtandtheilen ſelbſt mit aufgezählt **). Wie unſicher aber einerſeits dieſe Methode iſt, um die hydrothionſauren Salze ſowohl ihrem Daſeyn als ihrer nähern Beſchaffenheit nach zu beſtimmen, bedarf keiner weitern Ausführung, da auf dieſe Weiſe die Zerſetzung immer nur ſehr unvollkommen erfolgen wird. Uebrigens ergiebt ſich aus ſeiner Analyſe die Unmöglichkeit, in dieſem Rückſtande ſelbſt die hydrothionſauren Salze aufzuſuchen, da bei wiederholten Auflöſungen und Abdampfungen deſſelben ſich immer von neuem wieder Schwefel abſetzte.

246. Unverträgliche Salze in Mineralwaſſern.

Manche Analytiker haben als eine Controlle der Genauigkeit der analytiſchen Unterſuchung eines Mineralwaſſers die Reſultate derſelben dadurch benutzen wollen, daß ſie aus der Unvereinbarkeit gewiſſer Salze in einer Auflöſung auf die Unrichtigkeit der Analyſe ſchloſſen, wenn ſich unter den aufgezählten Beſtandtheilen ſolche Salze beiſammen fanden. Indeſſen hat Kirwan ſchon dieſen Gegenſtand mit Scharfſinn beleuchtet, und

*) a. a. O. S. 159.

**) S. 182.

gezeigt, daß dieſe Unvereinbarkeit nicht als eine abſolute zu betrachten ſey, ſondern eine beſtimmte Relation dieſer Salze gegen die Menge des Waſſers, in welchem ſie ſich aufgelöſt befinden (alſo gegen den Grad der Verdünnung der Auflöſung) habe. Er führt als Belege mehrere Beiſpiele an, wo bei Zerlegung von Mineralwaſſern durch ſehr geſchickte Chemiker Salze neben einander gefunden wurden, von denen man hätte erwarten ſollen, daß ſie ſich einander wechſelſeitig zerſetzt hätten, namentlich kohlenſ. Ammoniak und ſchwefelſ. Kalk — ſchwefelſ. Kalk und kohlenſ. Natron — ſalzſ. Kalk und ſchwefelſ. Talkerde — ſalzſ. Kalk und ſchwefelſ. Natron — ſalpeterſ. Kalk und ſchwefelſ. Natron — Boraxſäure und kohlenſ. Kalk. Thenard ſpricht daher auch zu allgemein und unbedingt von der Unvereinbarkeit ſolcher Salze, wenn er ſagt *), „ſchon dadurch, daß ein Waſſer kohlenſ. Natron oder Kali enthält, kann es weder ſchwefelſaure Talkerde, noch Alaun, noch ſchwefelſ. Eiſen, noch ſchwefelſ. Kupfer enthalten" **). Aber allerdings fällt dieſe Unvereinbarkeit ganz anders aus, wenn von dem Salzrückſtande nach dem Abrauchen die Rede iſt, da durch das Abrauchen ſelbſt das Hinderniß der wechſelſeitigen Zerſetzung, nehmlich die große Menge der Waſſertheilchen, welche dem Zuſammentreten der Beſtandtheile im Wege ſteht, beſeitigt wird. Daß die Reſultate der Analyſe ſelbſt wieder durch die verſchiedene Art der Be-

*) a. a. O. S. 212.

**) Bündiger iſt allerdings der Schluß Marcets, daß das Seewaſſer kein ſchwefelſ. Natron enthalten könne, weil daſſelbe ſalzſ. Talkerde enthalte, denn da ſchwefelſ. Talkerde und Kochſalz ſich finden, ſo würde nothwendig das ſchwefelſ. Natron die ſalzſ. Talkerde zerſetzen, und ſchwefelſ. Talkerde und Kochſalz bilden. Phil. Trans. 1822. S. 455.

handlung des Salzrückſtandes modificirt werden können, ergiebt ſich aus eben dieſer Betrachtung. Nur die Beſtimmung der Miſchung der Mineralwaſſer nach Murray's Formel wird ſtets zu übereinſtimmenden Reſultaten führen, da über die Menge der einzelnen Säuren und Baſen bei ſorgfältigem Verfahren keine Ungewißheit bleiben kann.

247. Berechnung der Miſchung der Mineralwaſſer. Stöchyometriſche Formeln für dieſelben.

Döbereiner iſt durch nähere Vergleichung der Mengenverhältniſſe der Beſtandtheile der Mineralwaſſer, und zwar zunächſt der gasförmigen, zu der Anſicht geleitet worden, daß auch die Beſtandtheile der Mineralwaſſer in beſtimmten ſtöchyometriſchen Verhältniſſen gegen einander ſtehen, welche ihren Grund in der Entſtehungsart dieſer Beſtandtheile durch gewiſſe Zerſetzungen von andern Materien, in welchen bereits eine Zuſammenſetzung nach beſtimmten Proportionen voraus exiſtirte, haben könnte. Nach dieſer Anſicht würde man z. B. in den Schwefelwaſſern das Verhältniß von einem Volumen kohlenſaures Gas gegen zwei Volumina geſchwefeltes Waſſerſtoffgas begreifen, wenn man annehmen könnte, daß dieſe beiden Gasarten durch eine gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Schwefel auf das Waſſer ſich bildeten, wo dann der Schwefel ſich mit den 2 Volum. Waſſerſtoffgas zu Schwefelwaſſerſtoffgas, die Kohle mit dem einen Volumen Sauerſtoffgas zu einem Volumen kohlenſaurem Gas verbinden würde. Herr Döbereiner findet auch in der Einwirkung eines moorigen eine hydrogenhaltige Kohle führenden Grundes, durch welchen ein gypshaltiges Waſſer hindurchſickert, und ſich dabei in ein ſolches Schwefelwaſſer verwandeln ſoll,

den zureichenden Grund dazu, da die Schwefelſäure des Gypſes durch den Waſſerſtoff desoxydirt werde, und ſich nun gleichzeitig dieſer neugebildete Schwefel und die dehydrogeniſirte Kohle auf die Waſſerbeſtandtheile werfen!! Auch findet Hr. Döbereiner die 2,5 bis 3 pCt. dem Volumen nach reiner Luft im Brunnenwaſſer nicht bloß auf eine zufällige Weiſe aus 33,5 pCt. (dem Volumen nach) Sauerſtoffgas und 66,5 pCt. Stickgas zuſammengeſetzt, ſondern findet darin den Ausdruck eines tiefer liegenden Miſchungsgeſetzes, da dieß gerade das Verhältniß zur Bildung des Stickſtoffoxyduls (des oxydirten Stickgaſes) ſey. Auch zwiſchen den feſten Beſtandtheilen ſucht er ſolche beſtimmte Proportionen nachzuweiſen, da ſeiner Meinung nach ihre Bildung wechſelſeitig von einander abhängt, und ſich gegenſeitig beſtimmt hat. Hie und da mögen ſolche Speculationen anwendbar ſeyn, und einem ſo regen Geiſte, wie dem dieſes unermüdlich forſchenden Chemikers *) mag es auch wohl gelingen, Fälle, die für den gemeinen Blick ſehr abweichend erſcheinen, unter die neugefundene Regel zu bringen, aber gewiß werden alle diejenigen Mineralwaſſer, die offenbar nur durch Auflöſen der Beſtandtheile der Erdſchichten, über welche ſie fließen, ihren Gehalt erlangen, ſich dieſer Regel entziehen; dieß gilt namentlich wohl von den mei-

---

*) Es muß indeſſen mit Recht auffallen, wie ſchnell alles, was an Mineralwaſſern von Hr. Döbereiner unterſucht worden iſt, zu dieſer Idee paßt. So bequemten ſich dazu die Mineralwaſſer am Rhein, die er abſichtlich in dieſer Hinſicht unterſuchte. Wenn man indeſſen kleine Correctionen in den Reſultaten der Analyſen (Berichtigungen der unvermeidlichen kleinen Fehler bei jeder empiriſchen Unterſuchung) vornimmt, ſo mag es wohl nie fehlen, daß die Antheile der verſchiedenen Miſchungstheile ſich in ganzen Zahlen darſtellen laſſen, wenn es auf die Größe dieſer Zahlen über-

ſten Salzſoolen. Wie ſehr dieſelben lediglich auf einer Auslaugung der unterirdiſchen Schichten, namentlich der großen Lager von Steinſalz, beruhen, darauf hat eben noch neuerlich Gilbert *) aufmerkſam gemacht. Intereſſant iſt in dieſer Hinſicht der reiche Gehalt der Salzſoolen von Vic an Gyps, der ſich in den daſigen Lagern mit Steinſalz zugleich vorfindet, und deſſen Auflöſung bekanntlich durch den Salzgehalt befördert wird. Eben darum haben auch Salzſoolen hie und da an Reichhaltigkeit abgenommen, wie man dieß bei einigen Salzquellen in der Schweiz beobachtet hat. Die meiſten Brunnenwaſſer verdankeu auch ihren Gehalt lediglich der Auslaugung des Terrains, durch welches das Waſſer hindurchſickert, und daher iſt dieſer durch die Localitäten ſo ſehr beſtimmt. So findet man daher auch in den Brunnen großer Städte, wo ſich ſo viel Stoff zur Bildung von Salpeter findet, Salpeter, ſalpeterſaure Kalkerde und Talkerde, wie bereits Marggraff von einigen Brunnen in Berlin nachgewieſen hat.

248. Meerwaſſer. Salzſoolen. Verſchiedene Arten Kochſalz.

Die Analyſe des Meerwaſſers iſt in neueren Zeiten ein Gegenſtand intereſſanter Discuſſionen geworden.

all nicht ankömmt, wie denn Hr. Döbereiner auch dann dem ſtöchyometriſchen Geſetze Genüge geleiſtet glaubt, wenn er in einem Mineralwaſſer 1 Antheil kohlenſ. Natron, 3 Antheile ſchwefelſ. Natron und 15 Antheile Meerſalz findet! Was iſt aber mit ſolchen Formeln im Weſentlichen vor der gewöhnlichen Beſtimmungsweiſe gewonnen, und iſt hier irgend eine wechſelſeitige Abhängigkeit der Mengen, die in der Entſtehungsart ihren Grund hat, zu erkennen? Wir möchten dieß beinahe ein Spielen mit der Proportionenlehre nennen.

*) Gilb. N. F. XXXIV. S. 152.

Außer einigen deutſchen Chemikern (Link, Lichtenberg, Pfaff, Vogel) *) haben Gay Luſſac, Marcet und Murray in neueren Zeiten ſich mit der Analyſe des Meerwaſſers beſchäftiget. Marcets Aufſatz iſt beſonders auch dadurch intereſſant, daß er eine Controverſe mit unſers geübten Analytikers Klaproth Arbeit über den gleichen Gegenſtand enthält. So einfach dieſe Analyſe auch ſcheint, ſo beweiſen gerade die Abweichungen, welche zwiſchen den Reſultaten der geübteſten Analytiker ſich ergeben haben, ſo wie einige Punkte, welche bei dieſer Gelegenheit in ein helleres Licht geſtellt worden ſind, wie ſchwierig es auch hier iſt, die höchſte Genauigkeit zu erreichen. Alles was für die Analyſe der Mineralwaſſer überhaupt gilt, findet auch hier ſeine Anwendung. Auch hier iſt die doppelte Methode anwendbar, nehmlich die Abrauchungsmethode und ſucceſſive Behandlung des Rückſtandes mit verſchiedenen Löſungsmitteln, und dann die Darſtellung der Säuren und Baſen einzeln für ſich und Zuſammenrechnung derſelben zu binären Verbindungen nach den oben entwickelten Grundſätzen. In beiden Fällen kömmt aber alles auf einen beſtimmten gleichen Grad der Austrocknung des Rückſtandes an, denn da nach der zweiten Methode das Natron ſelbſt nicht unmittelbar beſtimmt wird, ſondern nur dadurch, daß man die Menge der durch Berechnung richtig beſtimmten übrigen Salze vom Gewichte des ganzen Rückſtandes abzieht, und den Reſt als ſalzſaures Natron in Anſchlag bringt, ſo hat der Grad der Austrocknung des ganzen Rückſtandes den weſentlichſten Einfluß auf das Reſultat im Ganzen. Aber gerade dieſer beſtimmte gleichförmige Grad der Austrocknung iſt nicht ſo leicht zu erreichen, und wie verſchieden die Menge des Salzgehalts nach ſei-

---

*) Vgl. Schw. II. VII. XI. XXII.

ner Verſchiedenheit ausfällt, hat Marcet durch ein einleuchtendes Beiſpiel gezeigt. Er fand nehmlich, daß der Rückſtand von 20 Grammen des Waſſers des todten Meers, der bei 180° F. getrocknet 8,2 Gr. betrug, bei 212° getrocknet nur 7,7 Gr. ausmachte, und daß dieſe Menge im Zuſtande vollkommener Austrocknung nur 4,9 betragen haben würde (oder für 100 Theile des Waſſers 41; 38,5; 24,6). Er tadelt daher Klaproth mit Recht, der den Grad, bei welchem er ſeinen Rückſtand getrocknet, bloß im allgemeinen als die Wärme des Sandbades anführt, welche doch alle Wärmegrade von der gewöhnlichen Temperatur des Körpers und noch weniger, bis zum anfangenden Glühen umfaßt. Eine zweite Schwierigkeit tritt dadurch ein, daß beim Abrauchen und Erhitzen bis zum dunkeln Rothglühen (welches Gay Luſſac zur Abkürzung des Proceſſes empfiehlt, und dazu einen Kolben vorſchlägt, deſſen Hals man unter einem Winkel von 45° neigen, und ſobald die Salze ſich abzuſetzen anfangen, beſtändig über dem Feuer hin und herbewegen ſoll, um die ſtoßweiſen Wallungen zu verhindern) ein Theil Salzſäure entweicht, welche an die Talkerde gebunden war. Um nun die wahre Menge des Rückſtandes zu erhalten, ſoll man den Salzrückſtand wieder in Waſſer auflöſen, und den unaufgelöſten Rückſtand an Talkerde nach dem bekannten Verhältniſſe in der ſalzſauren Talkerde um die fehlende Salzſäure vermehren. Hiebei ſind aber zwei Quellen der Unrichtigkeit:

1) Daß die Talkerde nicht alle Salzſäure verloren, ſondern ſich als baſiſche ſalzſaure Talkerde ausgeſchieden hat, wie mir directe Verſuche bewieſen haben *).

---

*) Ich bereitete mir eine beſtimmte Auflöſung von ſalzſ. Talkerde, und dampfte ſie allmählig in einer Retorte ab; erſt

2) Daß das Meerwaſſer auch kohlenſaure Talkerde enthält, welche ſich in dem unaufgelöſten Rückſtande findet, den Antheil Gyps zu geſchweigen. Daß die nach Murray's Formel aus den einzeln dargeſtellten Säuren und Baſen berechnete Zuſammenſetzung allerdings andere Reſultate geben werde, als die durch die Abrauchungsmethode erhaltene, erſieht man am deutlichſten bei Vergleichung der Beſtandtheile, wie ſie Lichtenberg, Pfaff, Vogel, welche die Abrauchungsmethode in Anwendung brachten, angaben, mit denen von Marcet und Murray angenommenen. Jene fanden nehmlich ſchwefelſ. Kalk in nicht ganz unbedeutender Menge und keine Spur von ſalzſ. Kalk *), während letztere

---

bei Concentration der Auflöſung bis auf 10 Quentchen, welche ½ Quentchen ſalzſ. Talkerde enthielt, fieng Salzſäure an überzugehen, und ein flockigter Abſatz ſich zu zeigen. Frühe ſchon hatte ſich zwar wiederholt eine weiße, flockigte Materie ausgeſchieden, die aber auf dem Filter geſammelt ſich als Kieſelerde bewies, wahrſcheinlich von einem Angriffe des Glaſes herrührend. Die erſt ſehr ſpät ſich ausſcheidende Erde zeigte bei genauer Prüfung Rückhalt von Salzſäure, war alſo baſiſche ſalzſ. Talkerde. Ich kann alſo Hrn. Trommsdorf nicht beiſtimmen, wenn er in der Note zu Murray's Aufſatz behauptet, daß die kohlenſ. Talkerde, welche dieſer im Rückſtande vom Abrauchen des Meerwaſſers erhielt, auf keine Weiſe von einer Zerſetzung der ſalzſ. Talkerde hergerührt haben könne, weil die Hitze zur Zerſetzung derſelben nicht ſtark genug geweſen ſey. Es bedarf dazu keiner größern als der Siedhitze bei hinlänglicher Concentration.

*) Die Abweichung in Anſehung der Anweſenheit des ſalzſ. Kalks im Meerwaſſer zwiſchen Vogel und mir hat zu einer für die analytiſche Chemie nicht unwichtigen Beobachtung geführt, die zugleich die Quelle möglicher Täuſchung über die Anweſenheit des ſalzſ. Kalks aufdeckte. Sie beſteht darin, daß eine concentrirte Auflöſung von ſalzſ. Talk-

gar keinen Gyps aufführen, und ſtatt deſſen ſalzſauren Kalk in Rechnung bringen, vorausſetzend nehmlich, der ſchwefelſaure Kalk bilde ſich erſt beim Abrauchen durch wechſelſeitige Zerſetzung des ſalzſauren Kalks und ſchwefelſ. Natrons. Uebrigens iſt es eine Ungenauigkeit in den Angaben Marcets und Murray's, daß ſie auf den Gehalt des Meerwaſſers an Kohlenſäure und kohlenſ. Erden gar keine Rückſicht genommen, denn ohngeachtet dieſer Gehalt eben nicht bedeutend iſt, ſo iſt er unſtreitig vorhanden, wie beſonders Lichtenberg durch entſcheidende Verſuche bewieſen hat. Doch hat dieſer Chemiker die Menge deſſelben wohl zu groß, nehmlich zu einem Duodecimalkubikzoll in 8 Unzen, oder zu $\frac{1}{13}$ des Volumens des Meerwaſſers angegeben, da, wie mir ſcheint, der Kohlenſäuregehalt des Meerwaſſers ſich mit dem der Atmosphäre ausgleichen müßte, und alſo wohl kaum mehr als $\frac{1}{100}$ des Volumens des Waſſers betragen könnte (nach dem Geſetze, daß das Waſſer ſein gleiches Volumen kohlenſaures Gas von der Dichtigkeit der Kohlenſäureatmosphäre, mit welcher es in Berührung ſteht, zurückhält), die Dichtigkeit der Kohlenſäure in unſerer

erde mit kleeſaurem Kali verſetzt, allerdings nach einigen Stunden einen Niederſchlag giebt, der ſich allmählig vermehrt und in kleeſaurer Talkerde beſteht. Vogel fand gleichfalls durch eine Reihe von Verſuchen, die er abſichtlich anſtellte, daß eine Miſchung von überſchüſſiger ſchwefelſ. Talkerde und ſalzſ. Kalk ſich durch Aufkochen vollkommen zerſetze, ſo daß nach Abſonderung des Gypſes ſich in dem abgerauchten Rückſtande keine Spur von ſalzſ. Kalke finden ließ. Er rechnet ihn daher zu den mit ſchwefelſauren Salzen unverträglichen Salzen, und will ihn in 10 Mineralwaſſern, die er zu unterſuchen Gelegenheit gehabt, nie gefunden haben. Doch gilt dieſe Unvereinbarkeit nur unter der oben ſchon bei der Erörterung der Murrayiſchen Methode bemerkten Einſchränkung. Vgl. Vogel in Schw. XIII. S. 344.

Atmoſphäre aber höchſtens $\frac{1}{100}$ der Dichtheit des kohlenſ. Gaſes unter dem vollen Luftdrucke, deſſen Werth bei Beſtimmung des Kohlenſäuregehalts irgend eines Mineralwaſſers gemeint iſt, beträgt; daß übrigens das Meerwaſſer kohlenſ. Talkerde enthalte, die auf 50 Unzen mehr als einen Gran beträgt, davon haben mich directe Verſuche mit dem ſauren phosphorſauren Ammoniak überzeugt. Auf die Salze mit der Grundlage des Kali hat Wollaſton zuerſt aufmerkſam gemacht. Um das Kali zu entdecken, ſchreibt dieſer Chemiker vor, das Meerwaſſer etwa bis auf $\frac{1}{10}$, wo ſich das gemeine Kochſalz durch Kryſtalliſiren abzuſcheiden anfängt, abzudampfen, und dann ſalzſaures Platinoxyd hinzuzufügen, wo ſich ein bedeutender Niederſchlag des bekannten dreifachen Salzes bilden werde *). Vogel bemerkt noch, daß wenn auch in einer ſehr concentrirten Salzſoole das ſalzſ. Platinoxyd kein Kali anzeigt, daſſelbe ſich noch in der Mutterlauge finde, nachdem der größte Theil des Kochſalzes ſich heraus kryſtalliſirt hat**). In den Ver-

*) Gilb. Ann. N. F. XXXII. 156. 158.

**) a. a. O. XXXIV. S. 158. Eine ſinnreiche Methode, den etwaigen Rückhalt des Kochſalzes an ſalzſaurem Kali zu beſtimmen, iſt von dem verſchiedenen Grade von Erkältung, welche dieſe beiden Salze bei ihrer Auflöſung in der gleichen Menge Waſſer hervorbringen, hergenommen. 50 Grammen ſalzſaures Kali, die in 200 Grammen Waſſer aufgelöſt werden, welches in einem gläſernen Gefäße enthalten iſt, das 320 Grammen faſſen kann, und ſelbſt 185 Grammen wiegt, bringen eine Erniedrigung von 11,4 C., die nehmliche Menge Kochſalz bringt dagegen unter denſelben Umſtänden nur eine Erkältung von 1,9 hervor. Nach Art der Archimediſchen Formel entwickelt ſich daraus zur Beſtimmung der Menge des ſalzſ. Kalis im Kochſalze, wenn man die Erniedrigung der Temperatur d nennt, die Gleichung

$$\text{Salzſaures Kali} = \frac{100\,d - 190}{9{,}5}$$

ſuchen, welche Dr. van der Smiſſen unter meiner Aufſicht in dem hieſigen akademiſchen Laboratorium anſtellte, um die neueſten Reſultate, die Marcet über die Zuſammenſetzung des Meerwaſſers bekannt gemacht hatte, zu prüfen, kryſtalliſirte das Kali als Beſtandtheil eines Doppelſalzes aus Schwefelſäure, Talkerde und Kali nach vorgängiger Kryſtalliſation von ſchwefelſ. Talkerde heraus, und es iſt kein Zweifel, daß ſich dieſes Doppelſalz durch Zerſetzung eines Theils ſchwefelſ. Talkerde durch das ſalzſaure Kali erſt gebildet habe, ſo daß alſo eigentlich dieſes letztere als im Meerwaſſer ſelbſt vorhanden anzunehmen iſt. Auch beſtätigte ſich bei dieſer Unterſuchung der von Marcet gefundene Salmiak, ſo wie das von mir früher angemerkte ſalzſ. Eiſen, und was das Merkwürdigſte war, ſo erhielten wir deutliche Spuren von hydrojodſauren Salzen (Aquae maris baltici Analysis Chemica. Auct. van der Smissen. Kiel 1824). Dagegen zeigte ſich keine Spur von Queckſilber, welches auch Marcet ſo wenig im Meerwaſſer als im Bergſalze finden konnte (vgl. Wurzer über die Anweſenheit des Queckſilbers im Kochſalze. Schw. N. J. VII. S. 81). Murray glaubt, daß die kohlenſaure Talkerde, welche auch er erhielt, eine Folge der Zerſetzung der ſalzſ. Talkerde, und Anziehung von Kohlenſäure aus der Atmoſphäre geweſen ſey, und der kohlenſaure Kalk

---

Dabei hat man nur das Salz fein zu pulvern, und durch eine ſchwache kreiſende Bewegung, die man dem Gefäße giebt, das man nur am Halſe anfaſſen darf, um äußere Erwärmung zu verhindern, während man das Salz hineinſchüttet, die Auflöſung zu beſchleunigen. 10 Minuten ſind bei den obigen Mengen hinreichend, ſ. Trommsd. N. J. d. Ph. IV. 2. S. 70. Nur mit ſehr feinen und empfindlichen Thermometern und bei nicht zu kleinen, wenigſtens 5 pCt. betragenden Antheilen von ſalzſ. Kali wird dieſer Verſuch einen beſtimmten Ausſchlag geben.

ſeine Entſtehung der Zerſetzung des ſchwefelſauren Kalks durch die gebildete kohlenſaure Talkerde zu verdanken habe. Seine Verſuche geben überdieß einen neuen Beweis, wie nach Verſchiedenheit des Verfahrens beim Analyſiren, wo nicht die letzten Grundſtoffe, ſondern bereits zuſammengeſetzte Körper aus einem vorher gleichartigen Ganzen dargeſtellt werden, die Reſultate etwas verſchieden ausfallen können. Bei der Zerlegung des Rückſtandes des Meerwaſſers auf die gewöhnliche Weiſe durch ſucceſſive Behandlung deſſelben mit Alkohol und geiſtigen Flüſſigkeiten von abnehmender Stärke hatte er viel mehr ſchwefelſ. Natron und verhältnißmäßig weniger ſchwefelſ. Talkerde erhalten, als da er durch allmähliges Abrauchen und öfteres Umkryſtalliſiren die einzelnen Salze darzuſtellen ſuchte. Den intereſſanteſten Beleg dazu giebt aber jene Analyſe des Oſtſeewaſſers.

Vergl. Ueber das ſpecifiſche Gewicht, die Temperatur und die Salze des Meers in verſchiedenen Theilen des Weltmeers und in eingeſchloſſenen Meeren von Marcet in Gilb. Ann. N. F. XXXIII. S. 113 u. 235.

Vertheidigung ſeiner Analyſe des todten Meers gegen die Bemerkungen Klaproths. Von D. Marcet. Gilb. XXXIII. S. 189.

Ueber die Salzigkeit des Meers. Von Gay Luſſac. ebendaſ. S. 202.

Analyſe des Meerwaſſers und Bemerkungen über die Analyſe der Salzquellen. Von John Murray in Trommsd. N. J. d. Ph. II. 2. S. 387. Das Kieler Seebad. Von C. H. Pfaff. Kiel. 1822. Marcet Philos. Transact. 1822. Pag. 448.

249. Kochſalz und zufällige Beimiſchungen deſſelben.

Man räumt in der Oekonomie zu gewiſſen Zwecken der einen Art Kochſalz Vorzüge vor der andern ein, und es iſt eine Aufgabe der analytiſchen Chemie, zu unterſuchen, ob etwa das eine Kochſalz vor dem andern dieſen Vorzug ſeiner größeren Reinheit, oder vielleicht gar umgekehrt der Beimiſchung eines fremdartigen Beſtandtheils zu verdanken habe. Dieſe Aufgabe hat der engliſche Chemiker Henry *) in Rückſicht auf das engliſche Salz verglichen mit dem ausländiſchen zu löſen, und zu zeigen geſucht, daß man nur durch ein Vorurtheil dem letztern Vorzüge vor dem erſtern einräume, und ihr Gehalt an wahrem Kochſalze nur wenig von einander abweiche. Er erhielt als Reſultat ſeiner Verſuche, daß in 1000 Theilen gemeinen Kochſalzes die Menge des ſalzſ. Natrons zwiſchen 935 und 988 Theilen als den beiden äußerſten Gränzen variire, und daß als Beimiſchungen vorzüglich ſchwefelſaurer Kalk, ſchwefelſ. Talkerde, auch ſalzſaure Talkerde ſich fanden; dabei machte er auf den Einfluß aufmerkſam, den der verſchiedene Aggregatzuſtand des Kochſalzes, ob es nehmlich mehr grobkörnigt oder feinkörnigt iſt, auf die Anwendbarkeit des Kochſalzes zu verſchiedenen Zwecken habe. So iſt namentlich das ſchottiſche ſogenannte Sonntagsſalz, das an dieſem Tage, weil man die Feurung unter den Pfannen zu vernachläſſigen pflegt, wegen des langſamern Abdampfens mehr grobkörnigt ausfällt, zum trocknen Einſalzen des Fleiſches vorzüglich geſchickt, weil es ſich langſamer auflöſt, und immerfort eine ſalzige

---

*) Philos. Transact. for 1810. und daraus im Auszuge in Gilb. Ann. N. F. VII. S. 13.

Feuchtigkeit zuleitet, während das kleinkörnigte Salz beim Einpökeln den Vorzug verdient. Neuerlich hat Wurzer das Nauheimer Salz (gleichfalls von den Landwirthen wegen ſeiner größeren antiſeptiſchen Kraft und ſeiner größeren Wirkſamkeit zum Einſalzen, bei gleicher Quantität wie jedes andere Salz geſchätzt) aus gleichem Geſichtspunkte unterſucht. Auch bei dieſem ſcheint dieſer Vorzug im weſentlichen von ſeiner grobkörnigten Beſchaffenheit abzuhängen. Gegen die von Wurzer befolgte Zerlegungsmethode iſt nur zu erinnern, daß er das aus dem Salze durch alkoholiſirten Weingeiſt Ausgezogene ohne weiteres für ganz frei von Kochſalz annahm, da bekanntlich immer ein Theil davon mit aufgelöſt wird *), daß er ferner die durch kohlenſaures Natron niedergeſchlagene, in Salzſäure wieder aufgelöſte, und durch Abdampfen bis zur Trockne erhaltene ſalzſaure Bittererde für neutrale annahm, und nach Abzug ihres Gewichts von dem Ganzen, was der Alkohol aufgenommen, die Menge des ſalzſ. Kalkes beſtimmte, da doch ohne Zweifel ein Theil der Salzſäure beim Abrauchen verjagt, und ein Antheil baſiſcher ſalzſ. Talkerde gebildet wurde (ſ. o.). Uebrigens ergab ſich die große Reinheit des Nauheimer Kochſalzes durch den gänzlichen Mangel an ſchwefelſ. Salzen, namentlich auch an Gyps, und 100 Theile enthielten 91,981 trockenes ſalzſ. Natron, 6,601 adhärirende Feuchtigkeit, 1,359 ſalzſ. Kalk, 0,009 ſalzſ. Bittererde, und 0,051 organiſche Beimiſchung nebſt einigen Sandkörnern.

---

*) So fand Dombasle in ſeiner Analyſe des Steinſalzes von Lothringen, daß aus 10 Grammen des in der Siedhitze des Waſſers getrockneten Kochſalzes abſoluter Alkohol zwar nur 0,615 Gr. aufgelöſt hatte, daß aber dieſe ganze Menge bloßes ſalzſaures Natron war.

Das Steinſalz *) iſt gleichfalls nicht immer rein, ſondern enthält außer den bisweilen mehr mechaniſch eingemengten Theilchen von Gyps oder mergelartigem Geſteine, mit deſſen Lagern Lager von Steinſalz abwechſeln, auch ſchwefelſ. Salze und ſalzſauren Kalk. Neuerlich hat man auch ſalzſ. Kali dem Steinſalze beigemiſcht gefunden. Um es jedoch durch die bekannte Reaction mit ſalzſ. Platinoxyd zu entdecken, muß man auch hier wie bei der Aufſuchung im Meerwaſſer den größten Theil des Kochſalzes erſt herauskryſtalliſiren laſſen **).

250. Aequivalente zur Erleichterung der Berechnung der Miſchungstheile der Mineralwaſſer.

Ich theile hier nochmals in einer Ueberſicht die Gleichungen mit, welche dazu dienen können, nach den erhaltenen Produkten der Zerlegung die Menge der Beſtandtheile und vorzüglich der Salze der Mineralwaſſer, des Meerwaſſers u. ſ. w. ſchnell und mit Sicherheit zu berechnen. Da einige Schriftſteller in der Aufzählung der Salze dieſe als kryſtalliniſch berechnen (eine Brunnenpolitik, um den Gehalt ſcheinbar höher zu machen) ſo habe ich in den Gleichungen auch auf dieſen Zuſtand mit Rückſicht genommen.

1 Pfund Waſſer zu 16 Unzen Medicinal-Gewicht
= 26,5 Rhl. Duod. Kz.

100 Gr. kohlenſ. Baryt = 22,34 Kohlenſäure oder
12 Rhl. Duodecimalkubikzollen
bei 28″ und 12½ R. ***).

*) S. auch Nachricht von dem im ehemaligen Lothringen entdeckten Steinſalz von Matthieu de Dombasle in Gilb. Ann. N. F. XXXIV. S. 145.

**) Salzſaures Kali aufgefunden im Steinſalz, von Vogel; in Gilb. Ann. N. F. XXXIV. S. 157.

***) Dieſelben Beſtimmungen gelten auch für das Schwefelwaſſerſtoffgas.

100 Gran kohlenſ. Kalk	=	43,61 Kohlenſäure oder 23,34 Rhl. Duod. Kz. bei 28″ und 12½ R.
100 Gr. Schwefelblei	=	13,4 Schwefel
— —	=	34 Rhl. Duod. Kz. Schwefelwaſſerſtoffgas.
215 Gr. Schwefelſilber	=	70 Kubikzollen Schwefelwaſſerſtoffgas.
180 Gr. —	=	50,04 Par. Duod. Kz. bei 0 und 28″
100 Gr. Schwefelkupfer	=	84 Kubikzollen Schwefelwaſſerſtoffgas.
100 Gr. Schwefelzink	=	82 Kz. Schwefelwaſſerſtoffgas.
100 Gr. ſchwefelſ. Baryt	=	60,418 geglühtem ſchwefelſ. Natron.
— — —	=	137,313 kryſtalliſirt. ſchwefelſ. Natron.
— — —	=	52,09 geglühtem Bitterſalz.
— — —	=	105,2165 kryſtalliſirtem Bitterſalz.
— — —	=	58,62 geglühtem Gyps.
— — —	=	73,91 kryſtalliſ. Gyps.
6,20 in der Siedhitze anhaltend getrockneter kleeſ. Kalk	=	2,78 reinem Kalk.
100 ſcharf getrockneter kleeſ. Kalk	=	75 kohlenſ. Kalk *).
56,3 reiner Kalk	=	100 kohlenſ. Kalk.
— — —	=	134,1 geglühtem Gyps.
— — —	=	170,6 kryſtalliſirtem Gyps.

*) Du Menil will das Verhältniß 22,5 zu 15 gefunden haben, ich fand dagegen das Verhältniß 22,5 : 18. Nach Berzelius iſt das Verhältniß 22,5 : 17. vgl. Schw. XXX. I. S. 105.

100 kohſenſ. Talkerde	=	199,76 geglühtem Bitterſalz.
— — —	=	411,87 kryſtalliſ. Bitterſalz.
34,02 reine Talkerde	=	100 geglühtem Bitterſalz.
19,54 — —	=	100 kryſtalliſ. Bitterſalz.
100 — —	=	238,61 ſcharf getrockneter ſalzſ. Talkerde.
100 geglühte phosphorſ. Ammoniaktalkerde	=	40 reiner Talkerde.
— — —	=	83 kohlenſ. Talkerde.
— — —	=	166 geglühtem Bitterſalz.
100 Berlinerblau	=	49,890 kohlenſ. Eiſenoxydul.
100 Eiſenoxyd	=	146,30 kohlenſ. Eiſenoxydul.
100 ſalzſaures Silber	=	40,92 ſalzſaurem Natron.
— — —	=	19,09 reiner Salzſäure.

251. Salze, die bis jetzt nicht im Mineralreiche gefunden worden ſind, aber darin vorkommen könnten.

Wir haben hier zunächſt die bereits im Mineralreiche vorgefundenen Salze zu unſerm Augenmerk gehabt, jedoch unſere Anleitung zur Analyſe ſo gegeben, daß die Regeln derſelben auf alle Salze, auch auf diejenigen, die bis jetzt nur die Kunſt aus den im Mineralreiche vorkommenden Elementen zuſammengeſetzt hat, anwendbar ſind. Der Vollſtändigkeit wegen tragen wir hier noch die kurze Karakteriſtik ſolcher künſtlichen Salze, welche eine von uns noch nicht beachtete Säure enthalten und damit die Kennzeichen nach, durch welche man ſie in einer vorläufigen Analyſe erkennt.

Von den 23 Salzen, welche Thenard aufgeführt hat, gehören nehmlich noch hieher: Die ſchwefligſauren, die ſalpetrigſauren, die überoxygenirtſalzſauren (chlorinſauren), die phosphorigſauren, die ſelenſauren, und die oxyjodineſauren.

Die übrigen ſind theils ſchon abgehandelt, theils gehören ſie unſerer Klaſſifikation gemäß zu den Metallen (Metallſalze im engern Sinne).

a) Die ſchwefeligſauren Salze haben einen eigenthümlichen Geſchmack, ähnlich der Empfindung, welche der Dunſt des brennenden Schwefels im Gaumen hervorbringt, und beſonders dann bemerkbar iſt, wenn man ſie eine Weile auf der Zunge behält. Schwefelſäure und Salzſäure entbinden aus ihnen ſchwefligſaures Gas, das man ſogleich an ſeinem Geruch nach brennendem Schwefel, und an ſeiner Eigenſchaft, die Farben rother und blauer Blumen zu zerſtören, erkennt. Wenn man ſie in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, ſo ſublimirt ſich Schwefel, und das rückſtändige Salz verhält ſich dann als ein ſchwefelſaures, mit Ueberſchuß von Baſe. Das Salz bekömmt dabei gelbe, rothe, braune oder grüne Flecken. Der Flamme des Löthrohrs ausgeſetzt, verbrennt der Schwefel, der ſich in verſchloſſenen Gefäßen ſublimirt haben würde, mit kleiner blauer Flamme. In vielem Waſſer aufgelöſt, werden ſie an der Luft leicht in ſchwefelſaure Salze ohne Einbuße ihrer Neutralität umgewandelt. Die Oxyde der edlen Metalle werden durch ſie reducirt. Bei 20000facher Verdünnung ihrer Auflöſung bringt ſalpeterſaurer Baryt eben noch nach einigen Minuten eine ſchwache Trübung hervor. Mit Salpeter gemengt und angezündet verpuffen ſie. Im Alkohol ſind ſie unauflöslich.

b) Die ſalpetrigſauren Salze in trockener Geſtalt mit concentrirter Schwefelſäure übergoſſen, ſtoßen rothe Dämpfe aus, und wenn ſie aufgelöſt ſind, ſo entwickelt ſich wenigſtens der eigenthümliche Geruch nach ſalpetriger Säure, wenn man eine Säure zumiſcht. Wird ihre Löſung concentrirt und gekocht, ſo entwickelt

ſich aus ihnen Salpetergas, und es bleibt ein baſiſches ſalpeterſaures Salz zurück.

c) Die phosphorigſauren Salze haben einen knoblauchartigen Geſchmack und ſtoßen Dämpfe von nach Knoblauch riechender phosphoriger Säure aus, wenn ſie mit concentrirter Schwefelſäure übergoſſen werden. Bei Deſtillation in verſchloſſenen Gefäßen geben ſie Phosphor, und der Rückſtand wird zu einem phosphorſauren Salze mit Ueberſchuß von Baſe. Sie ziehen aufgelöſt leicht den Sauerſtoff an, und verwandeln ſich in phosphorſaure Salze unter Beibehaltung ihrer Neutralität. Die Oxyde der edlen Metalle werden durch ſie reducirt. Mit Salpeter gemengt und angezündet, verpuffen ſie.

d) Die überoxygenirtſalzſauren (chlorinſauren) ſchmecken kühlend, herb und ſalpeterähnlich, ſtoßen einen grünlichgelben Dampf von widrigem eigenthümlichen Geruch aus, wenn ſie mit concentr. Schwefelſäure übergoſſen werden, geben im Deſtillationsapparate noch unter der Glühehitze Sauerſtoffgas unter Hinterlaſſung von ſalzſauren Salzen, verpuffen mit brennbaren Körpern wie die ſalpeterſauren Salze, und hinterlaſſen gleichfalls ſalzſaure Salze. Mit Schwefel und Phosphor verbrennen ſie leicht durch einen ſtarken Hammerſchlag, oder bei Berührung mit concentrirter Schwefelſäure. Sie ſind im Alkohol unauflöslich.

e) Die ſelenſauren Salze ſchmecken im neutralen Zuſtande ſalzig, verbreiten vor dem Löthrohre auf Kohlen einen ſehr durchdringenden Rettiggeruch, und hinterlaſſen eine rothgelb gefärbte Perle — eben ſo mit Borax geſchmolzen. Sie ſind im Alkohol unauflöslich.

f) Die oxydirt-jodin- oder oxyjodin-ſauren Salze haben einen etwas herben Geſchmack, ſind im Alkohol

unauflöslich; ihre Auflöſung läßt auf den Zuſatz von ſchwefliger oder Hydrothion=Säure Jodine fallen, welche durch den Zuſatz von Stärke an der entſtehenden blauen Farbe erkennbar iſt, in der Hitze im Deſtillationsapparate geben ſie Sauerſtoffgas unter Zurücklaſſung von jodſauren (hydriodſauren) Salzen, verpuffen mit brennbaren Körpern ſowohl durch Erhitzung als durch den Schlag, doch viel ſchwächer als die oxydirt=ſalzſauren Salze.

252. Unterſuchung des Schießpulvers.

Da die Wirkſamkeit des Schießpulvers vorzüglich von ſeinem gehörigen Gehalte an reinem von Kochſalz ſo viel möglich freien Salpeter abhängt, ſo gehört die Prüfung ſeiner Güte wenigſtens von einer Seite hieher. Zu dieſem Behuf verwandelt man eine genau abgewogene Menge in ein feines Pulver, und weicht es in ſeinem ſiebenfachen Gewichte deſtillirten Waſſer auf, das unaufgelöſte bringt man dann auf ein gewogenes Filter, und wäſcht es mit lauem Waſſer gut aus, und wiegt den getrockneten Rückſtand; was am Gewichte des Ganzen fehlt, iſt der aufgelöſte Salpeter. Man unterſucht die Auflöſung mit ſalpeterſaurer Silberauflöſung, ſammelt den Niederſchlag von ſalzſaurem Silber auf dem Filter, trocknet ihn, und ſchmelzt das ſalzſaure Silber in einem kleinen gewogenen Gläschen zu Hornſilber (wobei man, wie oft erinnert worden, den auf dem Filter zurückgebliebenen Antheil mit berechnen muß) 100 Theile ſind = 41 Kochſalz. Den Schwefel kann man am beſten aus dem vorher ſcharfgetrockneten Rückſtande durch Aetzlauge in der Siedhitze ausziehen, die unaufgelöſt gebliebene Kohle auf einem Filter ſammeln, gehörig ausſüßen und trocknen, wo dann ihr Gewicht vom Gewichte des urſprünglichen Rückſtandes abgezogen das Gewicht

des Schwefels giebt. Gewöhnliches Schießpulver beſteht aus 76 Theilen Salpeter, 15 Theilen Schwefel und 9 Theilen Kohle. Vgl. Verſuche über das Schießpulver. Von C. F. Salzer. Carlsruhe, 1823.

Drittes Kapitel.

Von der Analyſe der brennbaren nicht metalliſchen Körper des anorganiſchen Reichs (Inflammabilien).

253. Chemiſche Karakteriſtik der brennbaren Körper im Allgemeinen.

Die brennbaren nicht metalliſchen Körper des anorganiſchen Reichs werden im allgemeinen an ihrer Eigenſchaft erkannt, unter für die verſchiedenen Körper ſelbſt ſehr verſchiedenen Bedingungen, ſowohl was die Temperatur, als die Art, wie ihnen der Sauerſtoff dargeboten wird, betrifft, dieſen anzuziehen, ſich zu oxydiren, und unter dieſer Anziehung und Bindung des Sauerſtoffs Feuererſcheinungen (vom Brennen mit lebhafter Flamme bis zum bloßen ſchnell vorübergehenden Glimmen herab) von ſich zu geben, doch ſo, daß die brennbaren Grundſtoffe, welche den Beſtand dieſer Körper ausmachen, und von welchen jene Erſcheinungen abhängen, nicht metalliſcher Natur ſind (ſ. Metalle). Man kann ſie in dieſem Sinne brennlich und zugleich verbrennlich nennen, ſofern ſie nicht bloß durch äußere Mittheilung paſſiv Feuererſcheinungen zeigen, ſondern auf eine active Art daſſelbe hervorbringen, dem Feuer Nahrung geben, und dabei zugleich in einen Zuſtand übergehen, in welchem ſie dieſe Eigenſchaft nicht mehr beſitzen (verbrannte Körper). Dieſe Eigenſchaft der

Brennbarkeit iſt in den meiſten in einem ſo hohen Grade vorhanden, daß ſie durch die bloße Anbringung der Lichtflamme (ja einige in noch niedrigerer Temperatur) in der gewöhnlichen atmosphäriſchen Luft in wirkliche Flamme ausbrechen, und ſich dabei durch Verwandlung in gas= oder dunſtförmige Flüſſigkeiten verzehren, einige derſelben erfordern aber höhere Grade der Temperatur, welche nur durch Zuführung eines Stroms von Sauerſtoffgas erregt werden kann und verbrennen nicht mit Flamme, ſondern glühen bloß während ihres Verbrennens; für die ſchwerer verbrennlichen iſt das Eintragen in geſchmolzenen glühenden Salpeter ein vorzüglich paſſendes Mittel, ihre Natur zu erkennen, da ſelbſt die am wenigſten brennbaren in Berührung mit demſelben dann erglimmen. Der Karakter der Orydabilität der brennbaren Körper zeigt ſich auch noch dadurch, daß ſie durch Salpeterſalzſäure theils in Säuren, theils in Subſtanzen, die den Säuren nahe kommen (künſtlichen Gerbeſtoff), verwandelt werden. Sie ſind unauflöslich im Waſſer, mehrere derſelben aber auflöslich im Alkohol, fetten und ätheriſchen Oelen — auch in Aetzkalilauge.

254. Phyſiſche Eigenſchaften der Inflammabilien.

Die chemiſchen Eigenthümlichkeiten der Inflammabilien prägen ſich auch in ihren phyſiſchen Eigenſchaften aus, die zum Theil ſehr karakteriſtiſch für dieſelben ſind. — Sie gehören zum Theil zu den ſpecifiſch=leichteſten Körpern des Mineralreichs, indem einige derſelben ſogar bedeutend ſpecifiſch leichter als das Waſſer ſind. Ihr ſpecifiſches Gewicht geht nicht über 3,5 hinaus, und iſt alſo geringer als das der Metalle im engern Sinne, und der meiſten Erze (deren leichteſte

ein ſpecifiſches Gewicht von 3,3 haben); ihre Härte iſt (mit einigen Ausnahmen) *) ſo gering, daß keiner derſelben mit dem Stahle Funken giebt, vielmehr die meiſten ſich leicht mit dem Meſſer ſchaben laſſen, ſie ſind im Ganzen milde, ſie ſind ſehr ſchlechte Leiter der Wärme, daher ſie ſich nicht kalt anfühlen, ſie ſind (mit einer einzigen Ausnahme) ſchlechte Leiter der Elektricität, ja ſelbſt die vollkommenſten Iſolatoren derſelben, und erlangen durch das Reiben ſelbſt eigenthümliche, meiſt negative Elektricität, ſie ſind ohne Geſchmack, aber verbreiten großentheils, erwärmt oder gerieben, einen eigenthümlichen Geruch — ſie haben zum Theil eine eigenthümliche Art von Fettglanz, und ſind im Durchſchnitte undurchſichtig.

255. Miſchung derſelben und Zerlegung im allgemeinen.

Die weſentlich chemiſche Conſtitution der Inflammabilien und vorwaltenden Grundſtoffe derſelben ſind die nicht metalliſchen brennbaren Elemente, die von einigen ſogenannten Metalloide, und nur als ſehr untergeordnete Beſtandtheile finden ſich in ihnen auch die

*) Der Diamant, der dieſe Ausnahme macht, macht ſie auch in mehreren andern Verhältniſſen, indem er durch außerordentliche Cohäſion, Härte, großes ſpecifiſches Gewicht, Kryſtalliſation, vollkommene Durchſichtigkeit, ſein Vermögen durch Reiben poſitiv elektriſch zu werden, mehr zu den harten Steinen gehört, und nach dieſen Eigenſchaften bekanntlich auch zu den Edelſteinen, von Werner aber zu einem eigenen Geſchlecht der Stein- und Erd-Arten gezählt wird. Indeſſen konnte er nach dem Plane dieſes Werks, das die Körper aus dem chemiſchen Geſichtspunkte zu würdigen, zu erkennen und zu beſtimmen hat, von dieſer Klaſſe nicht ausgeſchloſſen werden.

Erdmetalle oder die eigentlichen (ſchweren) Metalle, und bisweilen ein Antheil Sauerſtoff, der jedoch zur Sättigung der brennbaren Grundſtoffe nicht hinreicht. Wenn dieſe brennbaren Stoffe einzeln einfach vorkommen, hat die Beſtimmung der chemiſchen Natur des Körpers keine Schwierigkeit. Aber öfters kommen dieſe einfachen verbrennlichen Stoffe mit einander verbunden vor, und dann macht die Beſtimmung ihrer Miſchung und chemiſchen Conſtitution mehr Umſtände. Dieß gilt beſonders von denjenigen Inflammabilien, welche ihrem ganzen Verhalten nach als Umwandlungen organiſcher Körper oder gar als Reſte derſelben ſich zeigen, und in denen daher gleichſam noch Spuren ihrer urſprünglichen Miſchung nach Geſetzen des Organismus ſich verrathen. Nach dieſer Verſchiedenheit ihrer Miſchung, die auch ein verſchiedenes Verfahren in der Zerlegung erfordert, ſo wie nach Verſchiedenheit der brennbaren Elemente, die in ihnen vorwaltend ſind, werden ſie füglich unter beſondern Abtheilungen betrachtet. Doch läßt ſich im allgemeinen für alle die Regel der Zerlegung feſtſetzen, daß um ihre letzten brennbaren Grundſtoffe nach ihrer Qualität und relativen Quantität genau zu beſtimmen, man dieſelben vollſtändig verbrenne, in Oxyde oder Säuren verwandle, deren Zuſammenſetzung aus Radical und Sauerſtoff bekannt iſt, woraus man dann die Menge des brennbaren Körpers berechnet.

256. Eintheilung der Inflammabilien.

Die verbrennlichen Grundſtoffe oder die ſogenannten Metalloide geben nach ihrer Verſchiedenheit und nach der Einfachheit oder Vielfachheit, in welcher ſie in die Miſchung des brennbaren Körpers eingehen, den beſten Eintheilungsgrund für die Regeln des analytiſchen Verfahrens. Bis jetzt hat man in der anorganiſchen Natur

folgende verbrennliche nicht metalliſche Grundſtoffe und Verbindungen aus denſelben entdeckt: Waſſerſtoff, Kohlenſtoff, Boron, Schwefel, Selen, Phosphor *). Von dieſen 6 Grundſtoffen ſind jedoch das Boron und der Phosphor im unverbrannten Zuſtande nicht vorgekommen, und machen daher nur als Säuren und in ihren ſalzigen Verbindungen einen Gegenſtand der analytiſchen Chemie aus, und das Selen hat ſich nur als ein ſehr untergeordneter Beſtandtheil in einigen Schwefelmetallen gefunden. Es bleiben alſo für dieſes Kapitel nur der Schwefel, Kohlenſtoff, und Waſſerſtoff übrig. Nach den zwei Hauptformen, in welchen der Kohlenſtoff vorkömmt, als mehr reiner und ſchwer verbrennlicher Kohlenſtoff, und mit Waſſerſtoff (und wohl auch etwas Stickſtoff und Sauerſtoff) in verſchiednen Verhältniſſen verbunden, und dann leichter und gewöhnlich mit Flamme verbrennend, zerfällt demnach die ganze Klaſſe in drei Ordnungen:

Erſte Ordnung des Schwefels.

Zweite Ordnung des reinen (höchſtens mit einem kleinen Antheil eines Metalls verbundenen) ſchwer verbrennlichen Kohlenſtoffs.

Dritte Ordnung des mit Waſſerſtoff (und auch wohl etwas Sauerſtoff und Stickſtoff) verbundenen leicht verbrennlichen Kohlenſtoffs.

Die in Gasgeſtalt in der Natur vorkommenden Inflammabilien machen übrigens den Gegenſtand eines eigenen Kapitels aus.

---

*) Der Stickſtoff kömmt zwar auch als Beſtandtheil in einigen Inflammabilien vor, er ſpielt aber eine ſo untergeordnete Rolle, iſt überdieß an ſich ſchon ſo wenig verbrennlich, daß wir ihn nicht unter die weſentlichen und karakteriſtiſchen Beſtandtheile der Inflammabilien ſtellen können.

Erſte Ordnung. Schwefel.

257. Reiner Schwefel.

Der Schwefel kömmt in der Natur häufig rein und unverbunden vor. Er iſt ſchon an ſeinen phyſiſchen Eigenſchaften leicht erkennbar. Er hat eine eigenthümliche, mit etwas Grün gemiſchte, mehr oder weniger lichte gelbe Farbe (ſchwefelgelb), kömmt theils kryſtalliſirt in ſehr ſpitzigen rhomboidaliſchen Octaedern, gewöhnlich dann glänzend von Fettglanz, dem Demantglanz nahe kommend, durchſichtig oder durchſcheinend, theils in feinen Nadeln (Faſerſchwefel), theils auch feinpulverig vor, hat in größeren Stücken einen unebenen, faſt muſchligen Bruch, iſt ſpröde, leicht zerreiblich, halbhart (wird vom Kalkſpath geritzt), von einem ſpecifiſchen Gewichte von 2,033 bis 2,1. Durchs Reiben wird er negativ elektriſch, und verbreitet dabei einen eigenthümlichen doch ſchwachen Geruch, und beſitzt einen ſchwachen eigenthümlichen Geſchmack. Er ſchmilzt bei 108° C. zu einer rothbraunen, durchſichtigen, ölartigen Flüſſigkeit, bis zu 144° erhitzt, wird er noch dunkler braun, dickflüſſig, und beinahe zäh wie Harz, nimmt aber bei gelinder Abkühlung ſeine vorige Flüſſigkeit wieder an.

Am meiſten karakteriſtiſch für den Schwefel iſt jedoch ſeine Entzündbarkeit beim Zutritte der freien Luft, bei Erhöhung der Temperatur bis 260° C., wobei er mit blauer Flamme brennt und ſich in ſchwefligſaures Gas von eigenthümlichem durchdringendem, ſtechendem, erſtickendem Geruch, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, verwandelt. Durch Digeſtion mit Salpeterſalzſäure und wiederholtes Abziehen derſelben darüber kann man ihn in Schwefelſäure verwandeln.

Wenn er mit fremdartigen (erdigen) Theilen gemengt vorkömmt, ſo iſt das Abbrennen hinreichend, um ſeine Menge zu beſtimmen.

258. Schwefelhydrat?

Die Schwefelquellen (z. B. von Nenndorf, Eilſen) ſetzen ein mehliges, mehr hellgelbes, faſt weißes Pulver ab, das eine innige Verbindung des Schwefels mit Waſſer (Schwefelhydrat) zu ſeyn ſcheint. Im Deſtillationsapparate läßt ſich in der Siedhitze das Waſſer austreiben, und durch den Gewichtsverluſt die Menge deſſelben beſtimmen. Der zurückbleibende Schwefel hat dann eine mehr ſchwefelgelbe Farbe angenommen.

Zweite Ordnung.

Schwerverbrennliche, aus reinem oder faſt reinem Kohlenſtoff, ohne Beimiſchung von Waſſerſtoff, beſtehende Foſſilien.

259. Reiner Kohlenſtoff. Diamant. Karaktere deſſelben.

Der Kohlenſtoff kömmt als verbrennlicher Stoff ſelten rein in der Natur vor, ſondern iſt am häufigſten mit Waſſerſtoff, auch Stickſtoff verbunden, und auch wohl ſchon unvollkommen oxydirt, außerdem enthalten die meiſten Kohlenſtofffoſſilien einen kleinen Antheil von Erdmetallen und Eiſen. In ſeinem reinſten Zuſtande erſcheint er als Diamant. Dieſer bildet meiſt farbloſe (zuweilen grüne, gelbe und braune), reguläre Octaeder, und deren Abänderungen, inwendig von ſehr ſtarkem, eigenthümlichem Glanz (Diamantglanz), durchſichtig oder durchſcheinend, vom ſtärkſten lichtbrechenden Vermögen, von der größten Härte, einem mittlern ſpecifiſchen Gewichte von 3,5, durch Reiben die ſtärkſte poſitive Elek-

tricität annehmend, dem Lichte ausgeſetzt im Dunkeln ſtark leuchtend.

Was man durch Kunſt bis jetzt von reinſtem Kohlenſtoffe, z. B. durch Behandlung des Terpentinöls mit Schwefelſäure, oder Durchtreiben der Dämpfe deſſelben oder des Weingeiſtes durch glühende Röhren, ſo wie durch Zerſetzung der Kohlenſäure hat darſtellen können, erſcheint undurchſichtig, ſchwarz, häufig metalliſch glänzend, weich, jedoch durch heftiges Glühen bis zum Ritzen des Glaſes erhärtend, leitet nach den Metallen die Elektricität am beſten, und ſteht in der galvaniſchen Spannungsreihe ſehr nahe am negativen Ende. Ob dieſe Verſchiedenheiten ſolcher Kohle vom Diamant bloß von der verſchiedenen Art von Aggregation — mangelnder Kryſtalliſation — oder von ſchwachen Beimiſchungen von Waſſerſtoff, Sauerſtoff, Eiſen, Kalium u. ſ. w. herrühren, iſt noch unentſchieden. Davy *) erklärt ſich für erſtere Meinung, weil nach ſeinen Verbrennungsverſuchen mit ſolcher Kohle der Antheil Waſſerſtoff oft nicht $\frac{1}{10000}$ betrug, und z. B. die Kohle vom Terpentinöl keine Spur von Aſche hinterließ. Uebrigens iſt aller Kohlenſtoff vollkommen unſchmelzbar, auch im heftigſten Feuer nicht verdampfbar, geſchmack- und geruchlos.

Der Diamant läßt ſich nur im Sauerſtoffgaſe durch ſtark concentrirtes Sonnenlicht (auch durch die Flamme des Knallgasgebläſes) zum Brennen bringen, er verbrennt dann mit glänzendem rothem Lichte ohne Flamme, das ſelbſt mitten im ſtarken Brennpunkte ſichtbar iſt, und heftiger bis zum Schmelzen von Platin gehender Feuerentwickelung, und verzehrt ſich gänzlich, auch wenn die

*) Einige neue Verſuche über das Verbrennen des Diamants und des Kohlenſtoffs in Gilb. Ann. N. F. XX. S. 1.

Erhitzung von außen nicht mehr ſtatt findet, indem der Verbrennungsproceß durch das dabei entſtehende Feuer ſelbſt unterhalten wird — die etwa unverzehrt bleibenden Splitterchen haben ihre Farbe nicht verändert, ſondern nur ihren Glanz verloren. Es bleibt dabei der Umfang des Sauerſtoffgaſes unverändert, indem daſſelbe durch ein gleiches Volumen kohlenſaures Gas erſetzt iſt.

Dieſes beſteht aus 1 Atom Kohlenſtoff und 2 Atom Sauerſtoff, oder 75,33 Kohlenſtoff und 200 Sauerſtoff, oder in 100 Theilen aus 27,3 Kohlenſtoff und 72,7 Sauerſtoff. (ſ. Eigenſchaften ſ. I. Band. S. 505 und II. Band. §. 208).

Der ſchwarze künſtlich dargeſtellte Kohlenſtoff hat nur dunkle Glühhitze zur Einleitung des Verbrennungsproceſſes nöthig, der ſich nachher ſelbſt fortſetzt.

260. Verfahren zur Beſtimmung des Kohlenſtoffs durch Verbrennen im Sauerſtoffgaſe.

Die vollkommene Verwandlung des Kohlenſtoffs in kohlenſaures Gas, wenn man dieſes Produkt ſeines Verbrennens genau beſtimmen kann, iſt das ſicherſte Mittel zur Beſtimmung ſeines Gewichts. Th. v. Sauſſure *) und H. Davy **) haben dieſes Verfahren zur Beſtimmung der Miſchung verſchiedener Arten von Kohle und kohlenſtoffhaltiger Körper mit glücklichem Erfolge angewandt, und auf alle Vorſichtsmaßregeln, um jeden Irrthum zu vermeiden, aufmerkſam gemacht. Die Hauptſache bei dieſen Verbrennungsverſuchen iſt, daß man das Volumen des Gas vor und nach dem Verbrennen genau beſtimme, und zwar für gleichen Luft-

---

*) Observations sur la combustion de plusieurs espèces de Charbon in Ann. de Chimie. Tome 71. p. 254 — 324.

**) a. a. O.

druck und gleiche Temperatur, und daß man die ſich etwa durch das Verbrennen des Waſſerſtoffs des kohlenſtoffhaltigen Körpers bildende Feuchtigkeit nicht außer Acht laſſe. Ein Umſtand, der hiebei noch einige Schwierigkeit macht, und auf den Sauſſure aufmerkſam gemacht hat, iſt das Zurückbleiben eines Antheils von unverbranntem Kohlen-Waſſerſtoffgas (von Sauſſure für eine Verbindung von Waſſerſtoff, Kohlenſtoff und Sauerſtoff. hydrogène oxi-carburé gehalten), wenn der kohlenſtoffhaltige Körper einen Antheil Waſſerſtoff enthält, den man nur dadurch ausmittelt, daß man zu dem rückſtändigen Sauerſtoffgas Waſſerſtoffgas hinzuſetzt, und durch den elektriſchen Funken im Voltaiſchen Eudiometer einen Verpuffungsverſuch anſtellt. Um das Volumen der Luft vor und nach dem Verbrennungsverſuche genau beſtimmen zu können, muß man das Verbrennen in einem Recipienten vornehmen, deſſen Inhalt genau bekannt iſt, und den man nach dem Verbrennen in ein Queckſilberbad eintaucht, oder wie Davy durch eine enge nicht zu kurze Glasröhre in das Queckſilber verſenkt, um aus dem Aufſteigen des Queckſilbers die Verdünnung der Luft und darnach die ſtattgehabte Luftabſorption zu beſtimmen. Beim Verbrennen von reinem Kohlenſtoff (wie namentlich von Diamant) bleibt das Volumen, auf die vorige Temperatur und Luftdruck zurückgebracht, ganz unverändert. Auch der kleinſte Antheil Feuchtigkeit, der durch eine ſelbſt $\frac{1}{100}$ Gran anzeigende Waage noch nicht erkennbar iſt, macht beim Abkühlen bereits einen ſehr ſichtlichen Beſchlag von Thau an den Wänden des Recipienten. Um bei etwa größerm Gehalt von Waſſerſtoff in dem verbrennlichen Körper die Menge des Waſſers genau zu beſtimmen, bringt man in den Recipienten einen mit geglühtem ſalzſaurem Kalk gefüllten Glascylinder, deſſen Gewicht man vor und nach dem

Verſuch genau beſtimmt. Doch iſt hiebei die kleine Correction in Rückſicht auf die Gewichtszunahme des ſalzſauren Kalks durch die Abſorption des hygrometriſchen Waſſers des angewandten Sauerſtoffgaſes nicht außer Acht zu laſſen (ſ. unten Zerlegung der Gasarten). Das Sauerſtoffgas ſelbſt bereitet man aus dem hyperoxydirt ſalzſauren Kali, und pumpt entweder den Recipienten (einen mit einem ſtählernen Hahne und Schraube zum Aufſchrauben auf die Luftpumpe verſehenen Ballon, wie in Davy's Verſuchen) luftleer, und füllt ihn dann mit dem Gas, oder läßt aus einer auf den Hahn aufgeſchraubten Blaſe das Gas in den mit Queckſilber gefüllten Recipienten treten, indem dieſes in die Queckſilberwanne durch das untere offene Ende des Recipienten ausläuft. Eben ſo kann man auch nach geſchehenem Verbrennen Portionen der rückſtändigen Luft dadurch erhalten, daß man einen kleinen mit Queckſilber gefüllten Ballon auf den Recipienten aufſchraubt, und nach Oeffnung der beiderſeitigen Hähne das Queckſilber auslaufen läßt. Der kohlenſtoffhaltige Körper wird auf einer Unterlage von Platinblech, das auf eine paſſende Weiſe innerhalb des Recipienten aufgehängt iſt, durch den Focus einer wirkſamen Brennlinſe zum Brennen gebracht. Größere Quantitäten als von einem halben Gramm ſind nicht erforderlich, um einen ſehr guten Ausſchlag zu geben. Eine Hauptvorſicht noch bei Unterſuchung der rückſtändigen Luft iſt für den Fall, daß eine bedeutende Menge Sauerſtoffgas als unverzehrt angenommen werden kann, zur Verſchluckung des kohlenſauren Gaſes nicht das Kalkwaſſer oder Barytwaſſer, ſondern eine concentrirte Kalilauge anzuwenden, weil das bedeutende Volumen Waſſer, was bei Anwendung der beiden erſteren mit dem Gasrückſtande durch hinlängliches Schütteln in vielſeitige Berührung gebracht

werden muß, nach Sauſſures Verſuchen einen nicht ganz unanſehnlichen Theil von Sauerſtoffgas verſchluckt, und dadurch eine größere Verminderung giebt, als von der Abſorption des bloßen kohlenſauren Gaſes abgehangen hätte.

261. Verbrennen des Kohlenſtoffs durch den an andere Körper gebundenen Sauerſtoff.

In manchen Fällen läßt ſich die Zerlegung der ſchwer verbrennlichen kohlenſtoffhaltigen Körper auch durch das Glühen mit Körpern, welche ihren gebundenen Sauerſtoff in höherer Temperatur an verbrennliche Körper abgeben, bewerkſtelligen. Gehen außer dem Kohlenſtoffe bloß ſolche Elemente in die Miſchung ein, die durch die Verbindung mit dem Sauerſtoffe keine gas- oder dunſtförmige Materie geben, ſo kann man ſich hiezu der ſalpeterſauren oder hyperoxydirt ſalzſauren Salze bedienen. Wendet man ſalpeterſaures Ammoniak an, mit welchem man den kohlenſtoffhaltigen Körper aufs innigſte mengt und in den glühenden Platintiegel einträgt, ſo läßt ſich aus dem Gewichte der zurückbleibenden Oxyde die Menge des Kohlenſtoffs und damit die Miſchung des Ganzen beſtimmen. Dieſe Oxyde dürfen jedoch nicht nach ihrem ganzen Gewichte, ſondern nur nach dem ihrer Radicale, die bei der Verpuffung ſich oxydirt haben, in Abzug gebracht werden. Bei Anwendung des ſalpeterſ. Kalis tritt die neugebildete Kohlenſäure mit dem Kali ſelbſt in Verbindung, und muß ihrer Menge nach und daraus das Gewicht des Kohlenſtoffs durch Niederſchlagung mit Barytwaſſer aus der Menge des kohlenſ. Baryts berechnet werden (vgl. II. §. 237.) Bei Auflöſung des rückſtändigen kohlenſ. Kalis bleiben dann die Oxyde (Eiſenoxyd, Kieſelerde) entweder unaufgelöſt, oder wer-

den aus der alkaliſchen Auflöſung durch Salmiak ausgeſchieden. Enthält der Graphit Chrom, ſo wird die Auflöſung chromſaures Kali enthalten (vergl. I. Band. 479 fg.). Bei Anwendung des hyperoxydirt ſalzſ. Kalis bleibt außer den Oxyden bloß ſalzſaures Kali zurück, welches durch Waſſer von jenen getrennt wird, worauf die Berechnung der Miſchung wie bei Anwendung des ſalpeterſ. Ammoniaks erfolgt. Enthalten dagegen jene kohlenſtoffhaltigen Körper zugleich etwas Waſſerſtoff und Stickſtoff, ſo kann man ſich auch des Kupferoxyds bedienen (ſ. Zerlegung der Subſtanzen des organiſchen Reichs), in welchem Falle das Waſſer durch den ſalzſ. Kalk gebunden, und das kohlenſ. Gas und Stickgas über Queckſilber aufgefangen werden.

262. Graphit und Anthracit (Kohlenblende).

Zwei merkwürdige Subſtanzen, die in dieſe Ordnung gehören, ſind der Graphit und Anthracit. Beide ſind faſt ſo ſchwer verbrennlich wie der Diamant. Erſterer in ſeinem reinſten Zuſtande iſt Kohlenſtoff mit einem kleinen Antheil Eiſen (Carburetum ferri), das nach den Aequivalentzahlen ohngefähr in dem Verhältniß von 1 : 200 des Kohlenſtoffs ſteht (FC 201). Sauſſure *) unterſuchte den reinſten Graphit von Cornwallis durch Verbrennen in Sauerſtoffgaſe, und erhielt bloß kohlenſaures Gas ohne eine Spur von Waſſer, und im Rückſtande Eiſenoxyd, aus deſſen Menge er das Eiſen zu 4 pCt. berechnete. Davy erhielt beim Verbrennen des Graphits eine Spur von Feuchtigkeit, vielleicht von hygrometriſchem Waſſer. Schrader **) und John ***)

*) a. a. O.

**) Magazin der Geſellſchaft naturforſchender Freunde zu Berlin. 4. Jahrgang 1810.

***) Chemiſche Unterſ. 2ter Bd. S. 262.

haben gleichfalls analytiſche Unterſuchungen über den Graphit angeſtellt, erſterer über den engliſchen von Barrowdale, letzterer über den ſächſiſchen. Durch Säuren, namentlich Salzſäure, ließ ſich der Graphit nur unvollkommen aufſchließen. Die Zerlegung mit dem 8fachen Gewichte Salpeter gelang nur, wenn Stückchen Kohle in den glühenden Tiegel mit hineingetragen wurden. Schrader fand außer dem Eiſenoxyd noch Thonerde, Kieſelerde und Titanoxyd. Dieſe Oxyde ſind aber ohne Zweifel in ihren Radicalen mit dem Kohlenſtoff verbunden. John fand Kieſelerde, und ſehr geringe Spuren von Thonerde, Mangan, Nickel und Chrom (?). Dieſe Beimiſchungen anderer Metalle können wohl mehr als zufällig angeſehen werden. Der große Gehalt von Kieſelerde und Thonerde, den Vauquelin in dem Graphit von Pluffier fand, und als ſolche in Rechnung aufführte, ohne daß die Summe der Beſtandtheile das Gewicht des Ganzen überſtieg, läßt mit Recht vermuthen, daß ſie das Muttergeſtein bildeten, das von dem Graphit bloß durchdrungen war, deſſen Beſtandtheile ſelbſt gleichfalls bloß Eiſen und Kohlenſtoff, doch erſteres in einem bedeutend größern Verhältniſſe als im Graphit von Cornwallis, ausmachten, indem das Eiſen 9 pCt. betrug.

Der Anthracit (Kohlenblende) macht ſchon einigermaßen den Uebergang zur 3ten Ordnung. Er iſt leichter verbrennlich als der Graphit, verbrennt jedoch nur langſam unter bloßem Glimmen, und giebt nach Sauſſures Verſuchen beim Verbrennen im Sauerſtoffgaſe ſchon einen merklichen Antheil von Feuchtigkeit und von Kohlenwaſſerſtoff. Vauquelin giebt als Beſtandtheile deſſelben Kohlenſtoff, Kieſelerde und Eiſen an, welches letztere jedoch nach Sauſſures Verſuchen mit einer Art von Anthracit vielleicht auch fehlen kann, da er nur

eine weiße Aſche erhielt. Wenn wirklich die Summe der Kohle und der erhaltenen Kieſelerde das Gewicht des verbrannten Anthracits nicht überſtiegen, ſo muß man denſelben als ein bloßes inniges Gemenge von Kohle und Kieſelerde betrachten. Nimmt man aber auf ſeine phyſiſchen Karaktere Rückſicht, ſo iſt man eher geneigt, hier eine Verbindung von Kohle und Silicium vorauszuſetzen, und aus dieſem Geſichtspunkte verdient die Analyſe von neuem mit aller Sorgfalt vorgenommen zu werden *).

Was bei der Analyſe dieſer Körper noch einige Schwierigkeit macht, iſt ihr Gehalt an hygrometriſchem Waſſer, das ſie ſehr hartnäckig zurückzuhalten ſcheinen, weswegen ſie vorher im bedeckten Platintiegel geglüht werden müſſen.

Dritte Ordnung.

Leichter und mit Flamme brennbare, neben dem Kohlenſtoff einen anſehnlichen Antheil von Waſſerſtoff enthaltende Inflammabilien.

263. Allgemeine Betrachtungen über die chemiſche Conſtitution dieſer Körper.

Alle zu dieſer Ordnung gehörige Körper können als veränderte und einigermaßen mineraliſirte Ueberbleibſel aus den organiſchen Reichen, und namentlich aus dem vegetabiliſchen Reiche, betrachtet werden. Dieß bringt eine Eigenthümlichkeit in ihre chemiſche Conſtitution, durch welche ſie von allen rein mineraliſchen Subſtanzen abweichen. Sie tragen nehmlich in ihrer Miſchung

---

*) Vgl. auch Hericarts de Thury Abhandlung, der einen Anthracit aufführt, der in 100 Theilen ſogar 97,25 Kohlenſtoff enthielt, und nur 0,95 Kieſelerde, 0,30 Thonerde und 1,50 Eiſenoxyd.

noch das Gepräge ihres Urſprungs an ſich. Die einfachen Grundſtoffe finden ſich hier nicht durch bloße Affinitätskräfte zu einem Ganzen vereinigt, ſondern wurden im organiſchen Körper ſelbſt durch Lebenskräfte an einander gebunden. Es finden daher hier die Geſetze der Proportionenlehre nicht ihre ſtrenge Anwendung, nach welchen die Grundſtoffe nach wenigen einfachen Verhältniſſen erſt zu binären Subſtanzen zuſammengetreten ſind, aus welchen nach denſelben Geſetzen die mehr zuſammengeſetzten Atome und ſo fort ſich gebildet haben. Man darf alſo hier keine Darſtellung der Miſchung in einfachen chemiſchen Formeln erwarten. Auch läßt ſich hier bereits der Begriff von näheren Materialien, die mehr zu einem ſcheinbar gleichförmigen Ganzen gemengt, als chemiſch mit einander verbunden ſind, anwenden, und die Analyſe muß zum Theil auf die Eruirung dieſer näheren Materialien hingerichtet ſeyn, wobei jedoch leicht Fehlſchlüſſe wie ſonſt bei Zerlegung der vegetabiliſchen Körper, begangen werden können, daß man Produkte für Educte anſieht. Uebrigens laſſen ſich die verſchiedenen hieher gehörigen Körper am beſten unter 3 Hauptgruppen abhandeln.

A. Steinkohlen. B. Bituminöſe Subſtanzen. C. Harzige Körper.

A. Steinkohlen.

264. Beſtimmung ihrer Miſchung. Flüchtige brennbare Beſtandtheile derſelben. Fixer Kohlenſtoff. Coaks. Aſche oder erdiger Rückſtand.

Th. Thomſon hat in ſeiner Analyſe der verſchiedenen Arten der engliſchen Steinkohlen eine ſehr gute Anleitung zur Zerlegung derſelben gegeben. Der Gehalt an Erde (Aſche) wurde von ihm in jeder Steinkohle durch

mehrſtündiges Glühen und dabei völliges Verbrennen in einer offenen Muffel beſtimmt. Die eigentlichen brennbaren und flüchtigen Theile wurden durch vollkommenes Verbrennen des Steinkohlenpulvers mit Kupferoxyd ausgemittelt. Auf 1 Gran des Pulvers nahm er 14 Gran Kupferoxyd. Das Gemenge wurde in eine kupferne Röhre geſchüttet, ſo daß die Röhre etwa 4 Zoll lang damit angefüllt war; der übrige Theil der Röhre wurde zuletzt noch mit Kupferoxyd ausgefüllt. In dieſe Röhre wurde eine feine meſſingene Röhre geſteckt, um die Wirkung der Hitze auf die Glasröhre, in welcher ſich der ſalzſaure Kalk befand, zu verhindern. Da das Meſſing ſich in der Hitze ſtärker ausdehnt als das Kupfer, ſo ſchloß dieſe bei Erhitzung nur um ſo beſſer im Kupferrohr — das andere Ende wurde mit Schellack an die Glasröhre befeſtigt, die etwa 12 Zoll lang mit geglühtem gepulverten ſalzſauren Kalk gefüllt war, und unter einen mit Queckſilber gefüllten Cylinder führte. In dem übergegangenen Gas wurde erſt der Gehalt an Kohlenſäure durch Abſorption mit Kalilauge beſtimmt, demnächſt der Gehalt an Sauerſtoffgas durch ein Stückchen Phosphor. Dieſes Sauerſtoffgas konnte nur von der aus den Gefäßen übergegangenen atmosphäriſchen Luft hergerührt haben — nach ſeiner Menge konnte alſo leicht die Menge dieſer Luft (das fünffache) beſtimmt werden, was dann noch am Volumen des Ganzen fehlte, wurde als Stickgas, das von der Steinkohle herrührte, in Rechnung gebracht. Da für den Antheil aus den Röhren übergegangener atmosphäriſcher Luft ein gleicher Antheil des neugebildeten Gaſes (kohlenſaures Gas nebſt Stickgas) in den Gefäßen zurückgeblieben war, ſo mußte dieſe Menge noch zum Ganzen addirt werden. Die Gewichtszunahme des ſalzſ. Kalks gab die Menge des Waſſers. So konnte alſo die Miſchung in Kohlen-

ſtoff, Stickſtoff, Waſſerſtoff und Aſche beſtimmt werden. Was dann noch am Gewichte der angewandten Steinkohle fehlte, konnte nichts anders als Sauerſtoff ſeyn. Abſtrahirt man von dem zum Theil höchſt unbedeutenden Antheil an Aſche, der in einigen Steinkohlenarten nicht viel über ein Procent beträgt, und ſieht jene 4 Grundſtoffe als die eigentlichen conſtitutiven Principien der Steinkohlenſubſtanz an, ſo konnte nun die Miſchung auch nach der Zahl der Atome beſtimmt werden, wo ſich dann am deutlichſten das Gepräge des organiſchen Urſprungs ergiebt, indem auch hier das zuſammengeſetzte Atom aus einer ſehr großen Anzahl einfacher Atome beſteht. So zeigte ſich z. B. die Backkohle zuſammengeſetzt aus

33	Atomen	Kohlenſtoff	= 24,750	— 75,28 pCt.
11	—	Waſſerſtoff *)	1,375	— 4,18 —
3	—	Stickſtoff	5,250	— 15,96 —
$1\frac{1}{2}$	—	Sauerſtoff	1,500	— 4,58 —
				100

Die Fackelkohle zeichnet ſich bei dieſer Art der Berechnung durch die einfachen Verhältniſſe ihrer Beſtandtheile aus, indem ſie aus 11 Atom. Kohlenſtoff, 22 At. Waſſerſtoff und 1 Atom Stickſtoff beſteht, aber keinen Sauerſtoff enthält.

Da bei den Steinkohlen es oft ſehr in Betracht kömmt, die Menge der Coaks, welche ſie beim Verkohlen geben, zu beſtimmen, ſo hat Thomſon auch auf dieſen Punkt die verſchiedenen Arten von Steinkohlen unterſucht, und zu dieſem Zwecke in Retorten beim Ausſchluß der Luft einer ſtarken Hitze unterworfen. Am

---

*) 2 Volumina wird für einen Antheil gerechnet.

beſten wird dieſer Verſuch in einem heſſiſchen Schmelz-tiegel im ſtarkziehenden Windofen angeſtellt, der mit einem Deckel wohl verſchloſſen iſt, und nur eine kleine Oeffnung hat, um den ſich verflüchtigenden Stoffen einen Ausgang zu laſſen, den geringen Erdengehalt mit eingerechnet erhielt Thomſon auf dieſe Weiſe von den 4 Steinkohlenarten, die er unterſuchte, auf 1000 Theile

	Coak.	flücht. Subſt.
Backkohle	774	226
Splitterkohle	647,3	352,7
Kirſchkohle	522,5	477,5
Fackelkohle	400	600.

Die Aſche der von Thomſon unterſuchten Steinkohlen war weiß, enthielt keinen Kalk, ſondern beſtand meiſt aus Kieſelerde, vermiſcht mit etwas Thon und Eiſenoxyd, wornach zu ſchließen iſt, daß der Erdengehalt der Steinkohle aus derſelben Maſſe beſteht, welche den die Steinkohlenflötze begleitenden Schieferthon bildet *).

Ein Punkt, auf welchen Th. in ſeiner Analyſe nicht genug aufmerkſam gemacht hat, iſt die hygrometriſche Feuchtigkeit der Steinkohle, von welcher man ſie nur durch Verwandeln in ein ſehr feines Pulver und Trocknen bei einer Temperatur von etwa 40—50° befreien kann.

Die Menge von Salpeter, welche erforderlich iſt, um eine gleiche Menge verſchiedener Arten von Steinkohlen in Aſche zu verwandeln, giebt einen ohnge-

*) Th. Thomſon chemiſch-mineralogiſche Unterſuchung der engliſchen Steinkohlen in Schw. XXVIII. S. 126.

fahren Maßſtab für die Beurtheilung ihrer Güte *). Der Schwefel, welchen manche Steinkohlen enthalten, und zu deſſen vollſtändigerer Verjagung man daher die Steinkohlen in offenen ſtatt verſchloſſenen Oefen in Coaks verwandelt, rührt größtentheils von eingeſprengtem Schwefelkies her. Bisweilen ſcheint aber auch dieſer Schwefel durch denſelben chemiſchen Proceß, welcher aus den großen untergegangenen Waldungen die Steinkohlen erzeugte, aus den näheren Materialien der Pflanzenſubſtanz (z. B. dem Eiweißſtoff) entſtanden zu ſeyn, wie man ihn beſonders in Braunkohlenlagern als Anflug findet **).

265. Erdharz in den Steinkohlen. Unterſuchung derſelben durch Deſtillation, und Beſtimmung ihres Werthes, beſonders zum Behuf der Gasbeleuchtung, nach der Menge und Beſchaffenheit der brennbaren Gasarten, welche ſie hiebei liefern.

Daß die Steinkohlen als nähern Beſtandtheil wirkliches Erdharz enthalten, ſcheint aus einer Analyſe der Grobkohlen vom Deiſter im Hannöverischen durch Du Menil ***) hervorzugehen, der durch wiederholte Digeſtion von 50 Gran der ſehr fein pulveriſirten Steinkohle 0,72 eines Rückſtandes erhielt, der klebrig wie Pech, von der Farbe des Colophoniums und

*) Wird dieſer Verſuch im Silbertiegel vorgenommen, ſo riſkirt man bei der großen Hitze das Schmelzen deſſelben — der Porcellaintiegel ſpringt gewöhnlich (Du Menil).

**) Vgl. Leonhards Handbuch der Oryktognoſie. S. 112.

***) Trommsd. N. J. V. I. S. 184.

im Geruch dem flüſſigen Bergpech gleich war. Die kleine Menge beweiſt indeſſen, daß dieſes Erdharz kaum zum eigentlichen Weſen der Steinkohlenſubſtanz gehört. Wenn der chemiſche Proceß nicht ſo weit gegangen iſt, um wirkliche Steinkohle zu bilden, wie dieß beim bituminöſen Holze und der Braunkohle der Fall iſt, ſo kann man durch Auskochen mit Weingeiſt ſogar Beſtandtheile erhalten, die mit denen der friſchen vegetabiliſchen Subſtanz noch größere Aehnlichkeit haben. So erhielt Klaproth *) durch Auskochen der erdigen Braunkohle der Grafſchaft Mansfeld mit Weingeiſt ein bitteres nicht unangenehmes Extract, ähnlich dem einer geringen Chinaſorte.

Die Unterſuchung der Steinkohlen und der Braunkohlen, durch trockene Deſtillation aus Retorten giebt ähnliche neue Produkte, wie die der noch unveränderten trockenen Hölzer, Rinden u. ſ. w. So erhielt namentlich Klaproth **) aus jener erdigen Braunkohle gekohltes Waſſerſtoffgas, kohlenſaures Gas, ſäuerliches Waſſer (branſtige Holzſäure), hellbraunes geronnenes Oel ohne den geringſten bituminöſen Geruch, und von 200 Gr. 77½ Gr. kohligen Rückſtand, der 37 Gran hellbräunlicher, mit Sandkörnern gemiſchter Aſche zurückließ. Eine ſolche Art der Unterſuchung kann aber nur eine allgemeine Idee von der Miſchung des Inflammabile geben. Doch iſt die Beſtimmung der gasförmigen Produkte, welche verſchiedene Arten von Steinkohlen geben, für die Beurtheilung ihres Werthes vorzüglich zum Behuf der Gasbe-

*) Beiträge III. 319.

**) a. a. O.

leuchtung von großem Nutzen. Henry hat hierüber genauere Verſuche im Großen mit der gemeinen Schieferkohle und Kennelkohle, die nächſt der Glanzkohle vorzüglich gebraucht werden, angeſtellt, und die Reſultate davon mitgetheilt. Um alles zu verflüchtigende auszutreiben, muß man die Deſtillation aus eiſernen Retorten (wie diejenigen des Gasbeleuchtungsapparats) vornehmen, und dieſe bis zum Rothglühen erhitzen. Das Verhältniß, in welchem die ſich hierbei bildenden Gasarten übergehen, ändert ſich ſehr ab, theils nach dem Zeitpunkte der Operation, theils auch nach dem Grade der Hitze, welchen man giebt, und der verſchiedenen Schnelligkeit, mit welcher man die Retorte zum Rothglühen bringt. Außer den in mehr oder weniger flüſſigen Zuſtand zu condenſirenden Materien, welche hiebei übergehen, und welche aus Waſſer, einem dünnen empyreumatiſchen Oele, einer dickern theerartigen Subſtanz (Steinkohlentheer) und Ammoniak beſtehen, erhält man an eigentlichen Gasarten — kohlenſaures Gas, Schwefelwaſſerſtoffgas, Stickgas, reines Waſſerſtoffgas (?), Kohlenoxydgas, gewöhnliches Kohlenwaſſerſtoffgas, und ölerzeugendes Gas.

Die drei erſteren ſind unnütz oder ſchädlich für den Gasbeleuchtungsproceß, nur die 4 übrigen ſind die eigentlich brauchbaren brennbaren Gasarten, doch hängt die Lebhaftigkeit der Flamme vorzüglich von der Menge des ölerzeugenden Gaſes ab, und nach dieſer wird daher der Vorzug einer Steinkohlenart vor der andern beſtimmt. Wird der Proceß der Heizung nicht gut geleitet, wird z. B. zu langſam erhitzt, oder aber auch die Retorte zu ſchnell zu einer zu ſtarken Rothglühehitze gebracht, ſo erhält man zu viel Kohlenoxydgas, das nur mit blaſſer blauer Flamme brennt,

und unbrauchbar iſt. Auch nimmt die Menge deſſelben am Ende der Operation wieder mehr zu *). Um nun die verhältnißmäßige Menge des hier vorzüglich in Betracht kommenden ölerzeugenden Gaſes wenigſtens durch Annäherung beſtimmen zu können, ſind Detonationsverſuche mit Sauerſtoffgas die beſten, denn je mehr ein gleiches Volumen von dem übergegangenen Gas davon erfordert, deſto mehr ölerzeugendes Gas enthält es. Ich theile zur Erläuterung dieſes Gegenſtandes 2 Tabellen von Henry **) mit, die von ſelbſt verſtändlich ſind:

*) Prechtl hat die chemiſchen Gründe hievon ſehr gut entwickelt, ſ. Anleitung zur Beleuchtung mit Steinkohlengas. Wien 1817. S. 31. 32.

**) Vergleichung verſchiedener Steinkohlengaſe in Schw. XXVIII. S. 145.

Gas von gemeiner Schieferkohle.

Stunden der Gewinnung.	100 Maß ungereinigtes Gas enthalten		100 Maß gereinigtes Gas beſtehen aus			100 Maß gereinigtes Gas	
	Schwefel-Waſſerſtoff	Kohlenſäure.	ölbildendem Gas	Kohlen-Waſſerſtoffgas	Stickgas.	erfordern Oxygen	geben Kohlenſäure.
1 —	3 —	3 —	10 —	90 —	0 —	164 —	91 —
3 —	2 —	2 —	9 —	91 —	0 —	168 —	93 —
5 —	3 —	2 —	6 —	94 —	0 —	132 —	70 —
7 —	1 —	3 —	5 —	80 —	15 —	120 —	64 —
9 —	1 —	2½ —	2 —	89 —	9 —	112 —	60 —
11 —	1 —	1 —	0 —	85 —	15 —	90 —	43 —

Stunden der Gewinnung.	100 Maße erfordern Maße Oxygen aus Schieferkohle.	aus Kennelkohle.
1 ſtündig	164 —	220 —
3 —	168 —	210 —
5 —	132 —	206 —
7 —	140 —	200 —
9 —	123 —	176 —
11 —	106 —	150 —

Nach Prechtl iſt das Gas aus guten Steinkohlen beiläufig zuſammengeſetzt aus:

85 Maß Kohlenwaſſerſtoffgas.
5 — ölerzeugendem Gas.
5 — Schwefelwaſſerſtoffgas.
5 — kohlenſaurem Gas.

und wenn alles Gas vom Anfange bis zum Ende aufgefangen wird, ſo liefert im Mittel ein Pfund Steinkohlen 4 Kubikfuß Gas.

Prouſt, der mit ſeinem gewöhnlichen Scharfſinne auch dieſen Gegenſtand beleuchtet hat, macht beſonders auf das Abweichende der Steinkohlen von den gewöhnlichen vegetabiliſchen Kohlen in ihrem ganzen chemiſchen Verhalten aufmerkſam, und kömmt dadurch zu dem Reſultate, daß wenn ſie organiſchen Urſprungs ſind, entweder eine ganz andere Klaſſe von Organiſationen zu ihrer Bildung Veranlaſſung gegeben, oder wenn ſie von Organismen abſtammen, die den unſrigen ähnlich waren, ihre Verſchüttung nicht nur jedes Zeichen von Organiſation vernichtet, ſondern auch die Beſtandtheile derſelben verſetzt habe, um ſie aufs Neue zu bearbeiten, ſie umzuſchmelzen und daraus dieſe Maſſen von Foſſilien zu bilden, worin man ſicher keine Anzeige von Vegetation oder Animaliſation wieder findet. Wenn wir indeſſen den ſtufenweiſen Uebergang vom bituminöſen Holze durch die Braunkohle bis zur vollendetſten Steinkohle betrachten, ſo möchten wir uns in jeder Hinſicht für die zweite Anſicht erklären. Was nun jene Eigenthümlichkeiten der Steinkohlenſubſtanz, auf welche Prouſt aufmerkſam macht, betrifft, ſo führe ich als nicht unwichtig folgende an:

1. Den mehr aromatiſchen, bernſteinartigen, entſchieden harzigen Geruch der Steinkohlen beim Glühen.

2. Das Weichwerden der Steinkohlen beim Erhitzen, ihr Schmelzen und ihr endliches Verwandeln in eine löcherige aufgeblaſene Kohle, wie gewöhnlich thieriſche Subſtanzen geben.

3. Die Produkte ihrer Deſtillation, wobei man ein leichteres gewürzhafteres Oel und in größerer Menge als aus den nicht harzigen Hölzern, viel Waſſer, Ammoniak, aber nichts von dem Eſſig (brenzliche Holzſäure,) erhält, der ſich bei der Deſtillation von Gewächſen ſo reichlich entwickelt, den man allemal erhält, wenn der Sauerſtoff Beſtandtheil eines organiſchen Oxyds iſt, und deſſen Abweſenheit in den Produkten der Steinkohle bis auf einen gewiſſen Punkt berechtigen könnte, zu zweifeln, daß der Sauerſtoff zu ihrer Miſchung gehöre.

4. Das ſchwierige und langſame Verbrennen der Coaks wie der thieriſchen Kohle, weil ſie verdichteten Stickſtoff enthalten, die Bildung der Blutlauge daraus bei Behandlung mit Kali, die wenige Aſche, welche ſie zurücklaſſen, die bei einigen nur 1 pCt. beträgt, viel weniger als die meiſten Hölzer (?) geben (woraus am deutlichſten hervorgeht, daß die Steinkohlen nicht als von Erdharz durchdrungener Thon betrachtet werden können), der Mangel an Manganoxyd in ihrer Aſche, ſo wie in derjenigen der thieriſchen Kohle, der ſo geringe Gehalt an kohlenſaurem Kalke in dieſer Aſche (Thomſon fand keine Spur davon), der ſich in der Aſche von Pflanzen ſo häufig findet, ſo wie der gänzliche Mangel an kohlenſ. Kali *).

5. Da Schwefel und Eiſen zwei gewöhnliche Beſtandtheile thieriſcher Subſtanzen ſind, ſo wirft Prouſt

*) So fand auch Lampadius in den Braunkohlen nie eine Spur von Kali, dagegen gaben ſie ihm, namentlich die von Tſchermig, reichlich Ammoniak und Schwefelwaſſerſtoffgas (Gilb. 1823. II. S. 305).

noch die Frage auf, ob, da ſtrenge genommen keine einzige Steinkohle gänzlich von Schwefel frei iſt, ſich der Schwefel und das Eiſen nicht aus der organiſchen in Erdharz übergehenden Subſtanz zu Schwefelkies zuſammengezogen haben möchten.

Hericart de Thury glaubt gleichfalls beſonders wegen des ſo anſehnlichen Gehalts von Stickſtoff, welchen gewiſſe Steinkohlen enthalten, daß dieſe wenigſtens ihren Urſprung mehr animaliſchen Subſtanzen, insbeſondere den Seethieren zu verdanken gehabt hätten, und allerdings ſpricht für dieſe Anſicht auch das Vorkommen von Ueberbleibſeln von Seethieren in ſolchen Steinkohlenlagern, ihr Aufruhen und Abwechſeln mit Kalkſchichten, in welchen ſich Ammoniten, Echiniten, Muſcheln u. ſ. w. befinden. Doch bleibt es darum nicht weniger ausgemacht, daß die große Maſſe von Steinkohlenlagern wohl vegetabiliſchen Urſprungs ſind, und der in den meiſten doch nur geringe Gehalt an Stickſtoff kann nicht wohl als Gegenbeweis dienen, da ja dieſer Beſtandtheil der Pflanzenwelt gleichfalls nicht ganz fremd iſt. Ob die Bernſteinſäure, welche Richter (neuere Gegenſtände der Chemie VI. 167.) aus manchen Steinkohlen erhalten haben will, von eingeſprengtem Bernſtein hergerührt oder ſich aus den Grundſtoffen der Steinkohlen ſelbſt gebildet habe, bleibt bis weiter unentſchieden. Noch verdient aus Prouſts Arbeit das Eigenthümliche des Verhaltens des Gagats (Pechkohle) ausgehoben zu werden. Da derſelbe nur 0,50 Kohle hinterläßt, ſo ſieht man daraus ſchon das Uebergewicht flüchtiger Beſtandtheile. Sehr ausgezeichnet für denſelben iſt ſein Verhalten gegen Salpeterſäure. Erhitzt man ihn mit einer ſolchen von 20°, ſo entſteht ſogleich ein ſtarkes Aufbrauſen, in dem Maße, als er ſich auflöſt, bildet ſich eine dunkelgelbe

Gerinnung, dieſe Subſtanz iſt in der Hitze weich, in ſiedendem Waſſer, womit ſie ausgewaſchen wird, und das ſie gelb färbt, löſt ſie ſich nicht auf, trocken hat ſie ein großes Volumen, iſt bitter, und im Alkohol auflöslich, dabei hat ſie die Eigenſchaft, in gelinder Wärme zu verpuffen, wobei ſie Waſſer, etwas Oel, Ammoniak, kohlenſ. Gas, und Kohlen-Oxydgas giebt, und 0,40 Kohle hinterläßt, die ſehr voluminös iſt; die Flüſſigkeit, aus welcher jene Subſtanz ſich abſetzte, iſt dunkelgelb und ſehr bitter, ſie giebt Kleeſäure und Benzoëſäure (ein ähnliches Verhalten wie das des Indigs, und thieriſcher Subſtanzen mit der Salpeterſäure).

Gewöhnliche Steinkohle erfordert eine Salpeterſäure von 40°, und giebt die verpuffende Subſtanz in viel geringerer Menge (vielleicht wegen geringerer Menge von Stickſtoff) *).

Vergl. Prouſt Thatſachen zur Geſchichte der Steinkohlen in Gehl. J. d. Ch. u. Ph. III. 349.

266. Braunkohle, bituminöſes Holz. Torf. Torfſubſtanz.

In der Braunkohle und dem bituminöſen Holze hat der eigenthümliche Umwandlungsproceß noch nicht die Vollendung wie in der eigentlichen Steinkohle erreicht, und ſie tragen daher auch noch mehr ſowohl in ihrem äußern Anſehen als in ihrer Miſchung das Gepräge ihres vegetabiliſchen Urſprungs an ſich (haben auch wohl, da ſie offenbar von viel neuerer Entſtehung als die Steinkohlen ſind, Vegetabilien ihren Urſprung zu verdanken, die vielleicht weniger Stickſtoff in ihrer Miſchung haben

*) Es iſt faſt zu große Nachſicht, wenn chemiſch-phyſikaliſche Journale ſo dürftige Arbeiten aufnehmen, wie Gleitsmanns Analyſe der Braunkohlen (Gilb. Ann. 1822. I. 305), der aus der Auflöſung der Aſche in Säure reinen Kalk durch Natron niedergeſchlagen haben will!

als die Gewächſe der älteſten Vorzeit). Auch hinterlaſſen ſie weniger reine Kohle als die Steinkohlen, die auch leichter verbrennlich iſt. Doch enthält auch ihre Aſche kein Kali.

Alles dieß gilt noch in höherem Grade vom Torfe, der ſich jedoch dadurch noch von den beiden erſteren und allen Steinkohlen unterſcheidet, daß er ſeinen Urſprung nicht der Bituminiſirung und Verkohlung des Holzes, ſondern einer eigenthümlichen, durch Feuchtigkeit (und wohl vorzüglich auch durch den Gerbeſtoffgehalt des Auslaugewaſſers der Heiden, die faſt conſtante Begleiter der in den Niederungen ſich bildenden Torfmoore ſind) beſchränkten und aufgehaltenen Verweſung und reſpektiven Verkohlung verſchiedener Sumpfpflanzen, beſonders aus der Klaſſe der Cryptogamen, deren organiſche Struktur oft noch deutlich (beſonders im jüngern Torfe) zu erkennen iſt, zu verdanken hat. Es ſind in neueren Zeiten mehrere intereſſante analytiſche Unterſuchungen über den Torf angeſtellt worden, namentlich von Bucholz *), Einhof und Thaer **), Prouſt ***), und Thomſon ****). Die wichtigſten Bemerkungen verdanken wir Einhof und Thaer. Was die Art der Unterſuchung betrifft, ſo gilt hier im Grunde alles, was ſchon für die Steinkohlen angemerkt worden iſt. Vorzüglich kömmt es auch bei Beurtheilung der Güte des Torfs auf die Menge der Kohle, welche er im Verkohlungsproceſſe zurückläßt, die Menge der brennbaren Gasarten, und des Oels, das man daraus bei trockener Deſtillation erhält, an. Auch die Aſche, da ſie bisweilen zu ökonomiſchen Zwecken verwendet wird, kömmt nach ihrer Menge und Beſchaffen-

*) Scherer's Allg. J. d. Ch. VIII. 580.

**) N. Allg. J. d. Ch. III. S. 400.

***) Gehlen's J. d. Ch. u. Ph. III. 371.

****) Gilb. Ann. N. F. IV. S. 417.

heit in Betracht. Da der friſche Torf ſehr viel hygrometriſches Waſſer enthält, ſo muß man ihn erſt vollkommen austrocknen, um vergleichbare Reſultate zu erhalten. Manche Torfarten verlieren bis 90 pCt. Waſſer beim Austrocknen. Die Menge der Kohle, welche der Torf nach dem Ausglühen in verſchloſſenen Gefäßen zurückläßt, variirt zwiſchen 50 und 20 pCt. Bei trockener Deſtillation giebt der Torf nicht immer gleiche Produkte. Einhof und Thaer erhielten eine ammoniakaliſche Flüſſigkeit, ein gelbes Oel, ſchwarzes Oel, Kohlenſäure und gekohltes Waſſerſtoffgas. Prouſt dagegen erhielt Waſſer, Eſſig, der Ammoniak enthielt, und deſſen Geſchmack von dem aus Holz nicht verſchieden war; es gieng aber auch ein gelber öliger Dampf über, der wie Talg feſt wurde, und er glaubt, daß dieſes Fett ganz gebildet (?!) in dem Torf vorhanden ſey, weil ſelbſt nach vorgängiger Auflöſung in Kali und Niederſchlagung durch Säuren aus dem flockigen Präcipitat, das beim Trocknen ſchwarz, glänzend und brüchig wird, ſich bei der Deſtillation jenes butterartige Produkt erhalten laſſe. Nach le Sage ſoll aus den franzöſiſchen Torfarten durch Deſtillation viel Ammoniak, aus der Aſche aber kein Salz, aus den holländiſchen hingegen ſtatt des erſten viel Säure, aus der Aſche aber Kochſalz und Glauberſalz (?) erhalten werden. Thomſon hat eine große Reihe von Verſuchen über das brennbare Gas, welches man aus dem Edinburgher Torf erhält, angeſtellt. Im Anfange geht es mit vielem kohlenſauren Gaſe gemiſcht, am Ende aber faſt rein über. Läßt man dieſes Gas aus einer engen Oeffnung in die freie Luft ſtrömen, und bringt eine brennende Wachskerze damit in Berührung, ſo fängt es Feuer, und brennt mit einer ſchönen bläulich-rothen Flamme, mit atmoſph. Luft durch den elektriſchen Funken entzündet detonirt es mit einem blaſſen

Blau, mit wenigem Sauerſtoffgas mit röthlich=blauer Flamme, mit gleichen Theilen Sauerſtoffgas mit ſchöner weißer Flamme. Oxydirt=ſalzſaures Gas verändert ſein Volumen nicht, es enthält alſo kein Oel=erzeugendes Gas. Thomſon ſieht es nach einer großen Reihe von Verſuchen als ein eigenthümliches oxy=carbonirtes Waſſerſtoffgas an, und beſtimmt ſeine Beſtandtheile auf 41,45 Kohlenſtoff, 31,25 Waſſerſtoff und 27,30 Sauerſtoff. Er bemerkt aber ſelbſt, daß es im ſpecifiſchen Gewichte und in andern Eigenſchaften variire, und findet es daher nicht unwahrſcheinlich, daß es wirklich eine Mengung aus zwei verſchiedenen Gasarten nach verſchiedenen Verhältniſſen ſey, wovon die eine wohl gasförmiges Kohlenſtoff=Oxyd, die andere aber ein eigenthümliches Gas ſeyn könnte, das wir in ſeinem reinen Zuſtande noch nicht kennen. Die große Schwierigkeit bei dergleichen Unterſuchungen liegt darin, daß ſolche durch trockene Deſtillation aus Körpern, welche zugleich Oel u. dergl. bei trockener Deſtillation geben, erhaltene Gasarten ſolche Beimiſchungen in Dunſtgeſtalt enthalten können, die auch durch fleißiges Waſchen (wodurch die Miſchung durch Zutritt von Sauerſtoffgas aus dem Waſchwaſſer überdieß noch verändert wird) nicht ganz davon trennbar ſind, und auf das ſpecif. Gewicht, die ſonſtigen Eigenſchaften, und die Reſultate der Verbrennungsverſuche mit Sauerſtoffgas ihren Einfluß äußern. Auch iſt daher dieſes problematiſche Torfgas von den Chemikern als eigenthümliches Gas nicht anerkannt worden.

Merkwürdig und weſentlich abweichend von dem der Steinkohlen iſt das Verhalten des Torfs gegen verſchiedene chemiſche Wirkungsmittel, und führt auf den Begriff einer eigenthümlichen Torfſubſtanz, gleichſam als eines beſondern nähern Princips. In ihrem unver-

änderten Zuſtande karakteriſirt ſich dieſe Torfſubſtanz durch ihre Unverwesbarkeit, ihre Unauflöslichkeit im Waſſer, ihre leichte und vollkommene Auflöslichkeit nicht bloß im ätzenden, ſondern auch im kohlenſäuerlichen Kali, die geringe Einwirkung ſelbſt einer Salpeterſäure von 30° auf den Torf. Nach Einhofs Verſuchen hängt dem Torfe (wenigſtens dem von ihm unterſuchten) eine Säure ſehr hartnäckig an, die das Lackmuspapier, das mit dem Torfe in Subſtanz in Berührung gebracht wird, ſtark röthet, durch Waſſer aber demſelben nicht entzogen werden kann, und ſich als Phosphorſäure zu erkennen gab. Eigentlichen erdharzigen Stoff enthält der Torf nicht, wenigſtens zieht ſo wenig Alkohol als Steinöl etwas daraus aus *). Sehr merkwürdig iſt noch der gänzliche Mangel an Kali in der Aſche des Torfs, wie ſich ſowohl aus den Verſuchen jener Chemiker als aus meinen mit den meiſten holſteiniſchen Torfarten angeſtellten Verſuchen ergiebt. Iſt das Kali bloß ausgewaſchen, oder durch einen galvaniſchen Proceß fortgeführt worden? Uebrigens variirt die Aſche des Torfs ſowohl nach ihrer Menge (für den vollkommen getrockneten Torf berechnet von 1 pCt. bis 12 pCt.) als nach ihrer Beſchaffenheit. Einhof fand in 200 Granen der Aſche von der einen Torfart, die er unterſucht hatte, 30½ Gr. Kalkerde, 41 Thonerde, 11 Eiſenoxyd, 82 Kieſelerde, 30 phosphorſauren Kalk, und 6 Kochſalz und

---

*) Sollte Torf wirklich zum Gerben des Leders mit beigetragen haben, wie Reſch †) gefunden haben will, ſo mußte er eine Art von Gerbeſtoff enthalten. Dieß erinnert an die künſtliche Erzeugung des Gerbeſtoffs durch Oxydation der Kohle. Giebt es vielleicht Torf, welcher in ſeiner Bildung durch eine ähnliche Oxydation eine ſolche Beſchaffenheit erhalten hat? Man hat auch in neuern Zeiten Jode im Torf finden wollen. Ich habe vergeblich darnach geſucht.

†) Scherer VI. 495.

Gyps, in einer andern Torfaſche dieſelben Beſtandtheile, nur in etwas verändertem Verhältniſſe. Ganz dieſelben Beſtandtheile fand auch ich in den holſteiniſchen Torfarten. Nur eine Torfart, die eine vollkommen weiße Aſche gab, enthielt kein Eiſenoxyd, viel kohlenſ. Kalk, Kieſelerde, phosphorſ. Kalk, etwas Talkerde, Gyps, und kleine Spuren von ſalzſ. und ſchwefelſ. auflöslichen Salzen. Uebrigens variirt das ſpecif. Gewicht der holſt. Torfarten von 0,3 bis 0,9. Will man den Torf als Dünger anwenden, ſo muß man ihn mit gebranntem Kalke verſetzen, um ſeine Zerſetzung zu bewirken.

Vergl. auch die Artikel Torf in Klapr. und Wolff's chem. Wörterbuche V. 251. und Supplementband IV. S. 75.

B. Bituminöſe Subſtanzen.

267. Steinöl, oder Erdöl (Naphtha). Asphalt. Elaterin oder elaſtiſches Erdharz.

Dieſe Subſtanzen unterſcheiden ſich von denen der vorigen Ordnung durch ihre weit leichtere Verbrennlichkeit, ihr Verbrennen mit lebhafter Flamme, ihre Auflöslichkeit im Aether und in den ätheriſchen Oelen, worin ſich ihre abweichende Miſchung ſchon hinlänglich ausſpricht. Sie haben nehmlich ein viel größeres Uebergewicht von Waſſerſtoff, und weniger Kohlenſtoff, in welcher Hinſicht ſie eine gewiſſe Stufenfolge darſtellen, indem die verſchiedenen Arten von Erdöl eine ſo große Menge von Waſſerſtoff enthalten, daß durch Hülfe desſelben ihr Kohlenſtoff vollkommen in dunſtförmiger Geſtalt mit verflüchtigt wird. Um ihre letzten Grundſtoffe zu beſtimmen, iſt dieſelbe Art der Zerlegung anwendbar, wie ſie bei den Steinkohlen anwendbar iſt, und wirklich hat auch Thomſon auf dieſe Art die reinſte perſiſche

Naphtha, welche ganz farblos war, und ein ſpecifiſches Gewicht von 0,753 hatte, zerſetzt, wobei er aus 1 Gr. durch Reduction der erhaltenen Kohlenſäure auf Kohlendunſt und des Waſſers auf Waſſerſtoffgas, dem ſpecifiſchen Gewichte derſelben gemäß, den Kohlenſtoff zu 0,822 Gr. den Waſſerſtoff zu 0,148 fand, folglich einen Verluſt von 3 pCt. hatte, den er für Stickſtoff hält. Eine andere Methode der Zerlegung des Erdöls iſt die von Sauſſure bei den ätheriſchen Oelen *) in Anwendung gebrachte, durch Verbrennen des mit wohl ausgeglühtem Kieſelſand innig gemengten Oels im Sauerſtoffgas, wo ſich dann aus dem Verhältniß des zum verzehrten Sauerſtoffgaſe gebildeten kohlenſauren Gaſes, das zu ſeiner Erzeugung bekanntlich nur ſein gleiches Volumen jenes Gaſes bedarf, neben dem Kohlenſtoffe zugleich die Menge des erzeugten Waſſers und damit die des Waſſerſtoffs beſtimmen ließ. Aus dem Ammoniak, das ſich hierbei erzeugt, berechnet man die Menge des Stickſtoffs. Zur Controle dieſes Verſuches kann man dann noch das flüchtige Oel in Dunſtgeſtalt durch eine glühende Porcellanröhre treiben, wobei man, wenn man den Proceß gehörig leitet, daß kein flüſſiges Oel entſteht, ſehr genaue Reſultate erhält. Die Produkte einer ſolchen Deſtillation ſind Kohle, die ſich in der Röhre abſetzt, brennbares Gas, Kohlenſäure, und bisweilen auch etwas Theer. Sauſſure fand in dem Erdöl von Miano 87,6 Kohlenſtoff und 12,78 Waſſerſtoff. In den dunkler gefärbten und weniger flüſſigen Abarten des Erdöls iſt vielleicht noch eine größere Menge Kohlenſtoff enthalten. Ohne Zweifel bilden ſich alle dieſe Arten von Erdöl durch einen ähnlichen Naturdeſtillationsproceß, wie wir aus den Steinkohlen durch die Deſtillation ganz ähn=

*) Schw. J. XXIX. S. 165.

liche empyrevmatiſche Oele erhalten. Die Zerlegung der zähen und feſten Arten von Erdpech, wenn von einer genauen Beſtimmung ihrer Grundſtoffe die Rede iſt, geſchieht ganz ſo wie die der Steinkohlen. Die Unterſuchung durch bloße trockene Deſtillation giebt neue Produkte, und iſt nur zur Vergleichung mit andern Inflammabilien von einigem Werth. Von dieſer Art ſind Klaproth's zerlegende Verſuche mit dem Asphalt *) und mit dem elaſtiſchen Erdpech (Elaterin) **). Von erſterem giebt er als Beſtandtheile: in 100 Gran 36 Kz. gekohltes Waſſerſtoffgas, 32 Gran bituminöſes Oel, 6 Gr. ſchwach ammoniakaliſches Waſſer, 30 Gr. Kohle 7½ Gr. Kieſelerde, 4½ Gr. Alaunerde, ¾ Gr. Kalkerde, 1¼ Gr. Eiſenoxyd und ½ Gr. Manganoxyd, von letzterem 38 Kz. gekohltes Waſſerſtoffgas, 4 Kz. kohlenſaures Gas, 73,00 Gr. bituminöſes Oel, 1,50 Gr. ſäuerliches Waſſer, 6,25 Gr. Kohle, 2,00 Gr. Kalkerde, 1,50 Gr. Kieſelerde, 0,75 Gr. Eiſenoxyd, 0,50 ſchwefelſ. Kalkerde, und 0,25 Alaunerde an. Die Oxyde ſind hier als außerweſentliche Miſchungstheile zu betrachten. Man erſieht aus dieſer Analyſe, daß das elaſtiſche Erdpech einen größern Gehalt an Sauerſtoff hat, als der Aſphalt. Das genaue Verhältniß der Grundſtoffe kann indeſſen nur nach den oben angegebenen Vorſchriften ausgemittelt werden.

C. Harzige Subſtanzen.

268. Bernſtein und Bernſteinſäure. Retinaſphalt.

Die zu dieſer Ordnung gehörigen Subſtanzen tragen vollends im höchſten Grade das Gepräge ihres vegetabi-

*) Beiträge III. 315.

**) Ebendaſelbſt S. 107.

liſchen Urſprungs an ſich, und ſie ſind nur aus dem Grunde unter die Mineralien geordnet, weil ſie von ihren urſprünglichen Quellen abgetrennt im Schooße der Erde vorkommen, denn ihrer Miſchung und ihrem Verhalten nach müßten ſie eigentlich den harzigen Subſtanzen des Pflanzenreichs beigeordnet werden. Sie ſind in der Hitze ſchmelzbar wie dieſe, eben ſo leicht brennbar mit Flamme, karakteriſiren ſich beſonders durch den aromatiſchen harzigen Dampf, den ſie dabei verbreiten, löſen ſich (der Bernſtein jedoch nur unter Mitwirkung der Hitze) in Alkohol, noch leichter in fetten und ätheriſchen Oelen auf, ſind ſtark iſolirend, und werden durch Reiben ſtark negativ elektriſch. Was ihre Miſchung und die Art ihrer Zerlegung betrifft, ſo gilt von ihnen alles, was bei der zweiten Ordnung geſagt worden iſt. Die Subſtanzen, welche man bei ihrer Deſtillation erhält, ſind durchaus als Produkte der Operation zu betrachten. Dieß gilt insbeſondere von der Bernſteinſäure, welche man durch trockene Deſtillation des Bernſteins erhält. Die genaueſten analytiſchen Verſuche über den Bernſtein verdankt man Herrn Drapiez, der nicht bloß die Produkte der trockenen Deſtillation ſorgfältig ſammelte und wog, ſondern auch dieſelben (die er uneigentlich nächſte Beſtandtheile nannte) durch Kupferoxyd auf die bekannte Weiſe (die Säure, indem er ſie vorher in bernſteinſaures Bleioxyd verwandelte, vergl. Pflanzenſäuren) in ihre letzten Elemente auflöſte, und durch Zuſammmenrechnung derſelben in ihrem Werthe auch die Miſchung des ganzen Bernſteins beſtimmte. 100 gaben ihm:

Gasförmige Flüſſigkeiten (dem Gewichte nach, und zwar ölerzeugendes Gas)	1,40
Bernſteinſäure — — —	4,65
Eſſigſäure — — — —	1,15
Flüſſiges Oel — — —	16,50
Zähes Oel — — — —	24,00
Feſtes Oel — — — —	7,50
Vom Aether aufgelöſtes Oel — —	3,20
Kohligen Rückſtand — — —	39,50
Verluſt — — — —	2,10
	100.

Seinen Elementen nach iſt der Bernſtein zuſammengeſetzt aus Kohlenſtoff 80,59, Waſſerſtoff, 7,31, Sauerſtoff 6,73, Kalkerde 1,54, Thonerde 1,10, Kieſelerde 0,63 = 97,90, Verluſt 2,10. Die Karaktere der Bernſteinſäure ſind ſchon im 1. Bande S. 132. angegeben. Nach Drapiez beſteht ſie aus 45,25 C. 3,97 H. 50,80 O., die von den oben zum Grunde gelegten nicht viel abweichen.

Der ſogenannte Retinaſphalt iſt dem Bernſtein ſehr analog, doch giebt er bei trockener Deſtillation weder Bernſteinſäure noch Benzoëſäure. Die Verſuche Hatchett's und Bucholzens mit demſelben haben ſeine Natur nur im Allgemeinen aufgeklärt, ohne über das Verhältniß ſeiner Grundſtoffe zu entſcheiden. Vom Bernſtein unterſcheidet er ſich vorzüglich durch ſeine viel leichtere Auflöslichkeit im Alkohol.

Ueber den Bernſtein zu Trahenières. Von Drapiez. Schw. XXX. 124.

Hatchett Bemerkungen über die Umwandlung einiger nähern Pflanzenſubſtanzen in Erdharz u. ſ. w. N. Allg. J. d. Ch. V. 299.

Beſchreibung und Analyſe eines bei Halle gefundenen eigenthümlichen Erdharzes von Bucholz. Schw. I. 290.

Anhang.

269. Honigſtein. Honigſteinſäure (Acidum melilithicum).

Dieſes ſonderbare Foſſil ſteht gleichſam auf der Gränze der Inflammabilien; nimmt man vorzüglich auf ſein äußeres Anſehen, auf ſein Vorkommen, auf ſeinen wahrſcheinlichen Urſprung Rückſicht, ſo ſteht der Honigſtein den Subſtanzen der dritten Ordnung unſtreitig am nächſten, wie er ja auch von einigen Mineralogen kryſtalliſirter Bernſtein genannt wurde. Sieht man dagegen mehr auf ſeine Miſchung und chemiſches Verhalten, ſo gehört er eigentlich mehr der erſten Klaſſe an, und müßte den Verbindungen der Erden mit Säuren (Hauy's Substances acidifères) beigeordnet werden, wie ihn denn auch Haußmann, der den Begriff von Salzen im weiteſten Sinne (Verbindungen von Baſen mit Säuren) nahm, dieſer Ordnung einverleibt hat. Indeſſen hat die Säure des Honigſteins ſo viel eigenthümliches und abweichendes von den Säuren, welche die mineraliſchen Salze bilden, daß man ſie gleichſam noch als eine verbrennliche Subſtanz betrachten kann, und wenn man die Produkte der trockenen Deſtillation berückſichtigt, ſo fällt die Aehnlichkeit mit den Inflammabilien der dritten Ordnung wieder mehr in die Augen. Alles dieß zuſammengenommen ſcheint auch Herrn Leonhard bewogen zu haben, in ſeinem eben erſchienenen Handbuche der Oryktognoſie den Honigſtein als ein noch problematiſches Foſſil in einen Anhang zu verweiſen. Klaproth hat auch hierüber, wie über ſo viele andere Sub-

ſtanzen, das gehörige Licht verbreitet, nachdem ſeine Vorgänger ſehr grobe Irrthümer begangen, und einen auffallenden Beweis geliefert hatten, welche Umſicht und Sorgfalt bei Analyſen neuer Körper, die mit bereits bekannten nicht übereinſtimmen, erforderlich iſt. Da vorläufige Verſuche eine Art der Zuſammenſetzung wie die der erdigen Salze bewieſen hatten, ſo verſuchte Klap. die Zerlegung auf die im 1ſten Bande S. 502 für dieſe Subſtanzen angegebene Methode. Dieß mit den brennbaren Körpern etwas analoge Verhalten bei Behandlung mit Salpeter (mit welchem, wenn durch eine hineingeworfene Kohle die Hitze verſtärkt wird, die Stückchen des Honigſteins zwar nicht eigentlich verpuffen, aber doch mit einem ſchwachen Lichtſcheine verglimmen), und die große Aehnlichkeit in den äußeren Karakteren, veranlaßte auch eine Zerlegung auf trockenem Wege, und die Reſultate derſelben waren von 100 Gran

54 Kubikzoll kohlenſaures Gas.
13 reines Waſſerſtoffgas (?)
38 Gr. ſchwach ſäuerliches und gewürzhaftes Waſſer.
1 Gr. gewürzhaftes Oel.
9 reine Kohle.
16 Alaunerde mit etwas Kieſelerde verbunden.

Aus der himmelblauen Flamme, mit welcher das Gas verbrannte, ſchloß Klap., daß es reines Waſſerſtoffgas geweſen ſey, aber dieſe Farbe deutet vielmehr auf Kohlenoxydgas oder gekohltes Waſſerſtoffgas. Auch hat Klap. die Menge des erhaltenen Gaſes zu gering angegeben. Er erhielt nehmlich 74 Kubikzolle, von denen er aber 7 Kz. mit übergegangene atm. Luft in Abzug brachte, nicht bedenkend, daß eben ſoviel von dem neu erzeugten Gaſe in dem Deſtillirapparat zurückgeblieben war. Uebrigens zeigte die eigentliche ge-

nauere Unterſuchung, daß der Honigſtein in der That als ein erdiges Salz betrachtet werden könne, indem er aus einer eigenthümlichen Säure, der Honigſteinſäure, und Alaunerde zuſammengeſetzt iſt, und zwar nach Klap. in 100 Theilen aus 46 Säure, 16 Alaunerde und 38 Kryſtallwaſſer. Wie ſchwach die Verbindung der Säure mit der Baſe ſey, erhellt daraus, daß ſie durch bloßes Kochen mit Waſſer aufgehoben werden kann.

Karaktere der Honigſteinſäure.

Die entweder durch bloßes Auskochen des Honigſteins mit Waſſer und Abrauchen, oder durch Behandlung des Honigſteins mit einer Löſung von kohlenſaurem Kali, Zerſetzung der filtrirten Auflöſung des honigſteinſ. Kalis durch Salpeterſäure und Abdampfen dargeſtellte Honigſteinſäute bildet büſchelförmig (oder kuglig) zuſammengehäufte Nadeln mit ſehr glänzenden Flächen, iſt bräunlich, gelblich (wohl von etwas beigemengtem Erdharz), oder hellgrau gefärbt, geruchlos, von ſüßlichſaurem, hintennach etwas bitterm Geſchmack, iſt nicht ſehr auflöslich im Waſſer, fällt das Kalk- und Barytwaſſer in weißen ſich bald niederſetzenden Flocken, ſcheidet auch aus dem ſalzſ. Baryt (nach Vauquelin) weiße nadelförmige Kryſtalle, fällt aus dem ſalpeterſ. Bleioxyd ein weißes, ſchweres, in Salpeterſäure auflösliches Pulver, eben ſo aus dem ſalpeterſ. Queckſilberoxydul, aus dem ſalpeterſ. Silber ein ſeidenartiges der Flüſſigkeit das Anſehen eines Seifenwaſſers ertheilendes ſich allmählig niederſetzendes Salz, aus dem eſſigſ. Kupfer ein ſpangrünes, aus ſalpeterſ. Eiſenoxyd ein iſabellgelbes, in Salzſäure auflösliches Pulver. Mit den Alkalien bildet die Honigſteinſäure kryſtalliſable, ziemlich leicht auflösliche

Salze. — Im Ganzen kömmt ſie der Bernſteinſäure am nächſten.

Klapr. Beiträge III. 114. Vauquelin in Scherer V. 566.

Viertes Kapitel.

Von der Analyſe der metalliſchen Subſtanzen.

270. A. Metalle im allgemeinen, Karakteriſtik derſelben im allgemeinen.

Wir rechnen zu dieſer Klaſſe alle diejenigen Körper, in welchen ein Metall der Menge nach den vorwaltenden oder wenigſtens den vorzüglich karakteriſtiſchen Beſtandtheil ausmacht. Metalle in dem engern Sinne, in welchem ſie hier genommen werden, (ſogenannte ſchwere Metalle) karakteriſiren ſich in ihrem reinen Zuſtande durch ein ſpecifiſches Gewicht, das wenigſtens das 6fache desjenigen des Waſſers beträgt, durch ihre Undurchſichtigkeit (ihre feinſten Blättchen etwa ausgenommen), ihren eigenthümlichen (metalliſchen) Glanz in nicht zu kleinen Maſſen, ihr vollkommenes Leitungs-Vermögen für Elektricität, ihre damit in Verbindung ſtehende große galvaniſche Erregungskraft, und ihre Verwandtſchaft zum Sauerſtoff, den ſie jedoch (und nicht einmal alle) nur in ſehr hohen Temperaturen ſchnell genug anziehen und verdichten, um eigentliche Feuererſcheinungen zu zeigen. Nach dieſem Verhalten gegen den Sauerſtoff können daher nur einige derſelben (Zink, Eiſen, Zinn, Cadmium, Antimon, Wismuth, Tellur) Inflammabilien genannt werden, und ſelbſt unter den angeführten zeigen Zinn, Antimon und Wismuth nur ſchwache Feuererſchei-

nungen. Die Oxyde der eigentlichen Metalle karakteriſiren ſich gleichfalls durch ihr bedeutendes ſpecif. Gewicht, das, wenn ſie rein ſind, wenigſtens das 4fache des Waſſers beträgt (wobei von der zufälligen geringen ſpecifiſchen Schwere ganzer Maſſen durch Aggregation der eigentlichen Maſſentheile, wie z. B. des Wads, wo überdieß noch das Waſſer mit in Betracht kömmt, abſtrahirt wird), und durch ihre Reducirbarkeit zu Metallen durch Verſetzung mit Kohle oder kohlenſtoffhaltigen Körpern, ſo wie jedoch mit Ausnahme einiger auch durch den Waſſerſtoff in verſchiedenen Temperaturgraden.

Von den Oxyden der leichten Metalle, den Alkalien und Erden, unterſcheiden ſich die eigentlichen metalliſchen Oxyde noch durch die ihnen ſämmtlich zukommende Eigenſchaft, durch hydrothionſaures Kali oder Ammoniak entweder als Schwefelmetalle oder als hydrothionſaure Oxyde aus ihren Auflöſungen in Säuren gefällt zu werden *). Ein weniger allgemeines Reagens für die Metalloxyde iſt das eiſenblauſaure Kali, da einige derſelben nicht dadurch gefällt werden (ſ. ob.), daſſelbe gilt für die Galläpfeltinctur.

271. Ausmittlung derſelben durch vorläufige Unterſuchung.

Wo wahrer metalliſcher Glanz und jenes oben angegebene bedeutende ſpec. Gewicht ſich an einem Körper zeigt, iſt die metalliſche Natur deſſelben nicht weiter problematiſch, wenn aber jener, wie in den meiſten Fäl-

*) Die Zirkonerde, die ich im 1. Bande als fällbar durch das hydrothionſaure Ammoniak aufgeführt habe, wird eigentlich bloß durch das Ammoniak gefällt, da das hydrothionſaure Gas entweicht. Daſſelbe gilt von der Alaunerde. Beryll- und Ytter-Erde werden überall nicht dadurch gefällt.

len, fehlt, indem die Metalle durch ihre Verbindung mit mannichfaltigen andern Stoffen dieſe vorzüglich karakteriſtiſche Eigenſchaft einbüßen, auch das ſpec. Gewicht, wie namentlich in den Hydraten, Salzen u. ſ. w. geringer ausfällt, können doch ſchon einige vorläufige Verſuche über den metalliſchen Hauptbeſtandtheil eines Körpers einiges Licht verbreiten; dahin gehören die Löthrohr-Verſuche. Man kann nehmlich vermittelſt deſſelben viele Metalloxyde, auch wenn ſie mit Erden oder Säuren innigſt verbunden ſind, leicht zum Metallkorn reduciren. Dieß geſchieht am beſten vermittelſt des kohlenſäuerlichen Natrons in der Reductionsflamme, wobei man die Abtrennung des fremden, nicht reducirbaren Körpers, der der Bildung des Metallkorns hinderlich ſeyn könnte, durch den Zuſatz von ein wenig Borax (der dazu beiträgt, den fremden Körper aufzulöſen) befördert. Daß vermittelſt des kohlenſäuerlichen Natrons ſelbſt die kleinſten Hinterhalte von Metall durch das Löthrohr dargeſtellt werden können, iſt eine intereſſante Entdeckung, die wir Gahn verdanken, und worüber Berzelius *) nachzuleſen iſt. Demnächſt iſt die Löthrohrprobe mit dem Phosphorſalze für Metalloxyde ſehr entſcheidend und karakteriſtiſch. Die eigenthümliche Farbe derſelben zeigt ſich gewöhnlich mit dieſem Flußmittel viel beſtimmter als mit dem Borax. Wo eine ſolche, ſey es auch nur in einer ſchwachen Nuance, zum Vorſchein kömmt, kann man beſtimmt auf die metalliſche Natur des Stoffs ſchließen, da die Alkalien, Erden und nicht metalliſchen Säuren dem Phosphorſalze keine Farbe mittheilen. Nur einige wenige Metalloxyde kommen darin mit den Erden überein, daß ſie die Glasperle nicht färben. Dieſe ſind aber gerade ſolche, welche

---

*) Von der Anwendung des Löthrohrs. S. 57 fg.

durch den Reductionsverſuch leicht erkennbar ſind, mit Ausnahme des Tantaloxyds, das in ſo mancher Hinſicht den Uebergang von der einen Klaſſe zur andern macht. Auch durch den Borax ſind die Metalle im Durchſchnitte leicht zu erkennen, da ſie vor dem Löthrohre in der äußern Flamme gleichfalls (mit ſehr wenigen Ausnahmen) gefärbte Perlen geben.

Auf naſſem Wege ſind die Metalle in vielen Fällen durch die gefärbten Auflöſungen, welche ſie mit den Säuren geben, zu entdecken. Die einzige Ungewißheit, die davon herrühren könnte, daß die Salpeterſäure durch Desoxydation oder die Salzſäure durch Oxydation ſich färbt, iſt leicht zu entfernen. Doch machen auch nicht wenige Metalle darin eine Ausnahme, das ſie vollkommen waſſerklare Auflöſungen geben. Eine allgemeinere Probe auf die metalliſche Natur des Aufgelöſten iſt dann die Niederſchlagung durch hydrothionſaures Ammoniak, welches bei hinlänglicher Neutraliſirung der Auflöſung einen Niederſchlag giebt, ohne daß hydrothionſaures Gas entweicht. Auch iſt dieſer Niederſchlag mit ſehr wenigen Ausnahmen mehr oder weniger gefärbt, und in den meiſten Fällen von dunkler Farbe.

272. Hauptgattungen metalliſcher Körper nach ihrer chemiſchen Verſchiedenheit.

Nach dem verſchiedenen Grade und der Art ihrer Zuſammengeſetztheit und ihrer chemiſchen Conſtitution, wodurch vorzüglich das analytiſche Verfahren beſtimmt wird, laſſen ſich die zu dieſer Klaſſe gehörigen Körper unter folgende 4 Hauptgattungen bringen:

Erſte Gattung. Gediegene Metalle, einfach oder mit einander verbunden. Hierher gehören alle Metalllegirungen, ſowohl die in der Natur vorkommenden, als die mannichfaltigen durch Kunſt verfertigten.

Zweite Gattung. Verbindungen der Metalle mit einfachen brennbaren Körpern — Erze im engern Sinne. Hierher gehören vorzüglich die Schwefelmetalle, auch rechnen wir zu dieſer Gattung die Verbindungen der Metalle mit Arſenik, wenn ſie gleich der Strenge nach zur erſten Gattung gezählt werden müßten, weil beinahe in allen Fällen der Schwefel in ſolchen Arſenikmetallen zugleich mit vorkömmt, das Arſenikmetall faſt auf dieſelbe Weiſe wie der Schwefel die Metalle verändert, und das analytiſche Verfahren im Ganzen viel übereinſtimmendes hat. Ferner würden hierher die gekohlten Metalle (Carbureta, Carbures) zu rechnen ſeyn, wenn das Metall in der Verbindung das Uebergewicht hat, auch die Phosphormetalle (Phosphureta), die Selenmetalle (Selenieta), die Waſſerſtoffmetalle, da ſie bis jetzt nur im gasförmigen Zuſtande gefunden worden ſind, gehören zur fünften Klaſſe.

Dritte Gattung. Verbindungen der Metalle mit Sauerſtoff, Metalloxyde, und metalliſche Säuren und Verbindungen derſelben unter einander und mit andern Oxyden (Erden), ohne jedoch den Karakter der Salze im engern Sinne an ſich zu tragen.

Vierte Gattung. Metalliſche Salze, Metallſäuren und Verbindungen derſelben mit andern Oxyden, ſo wie anderer Säuren mit Metalloxyden, welche den Karakter der Salze an ſich tragen, d. h. auflöslich im Waſſer ſind, und Geſchmack haben. Wenn man jedoch den Begriff eines Salzes im weitern Sinne nimmt, ſo gehören die meiſten zur dritten Gattung gerechneten Verbindungen mit den eigentlichen Metallſalzen zuſammen, und man könnte dann zwei andere Gattungen bilden.

a. Einfache, nicht unter einander verbundene Oxyde und Säuren.

b. Binäre und mehrfache Verbindungen der Metall-Oxyde und Metallſäuren unter ſich und mit andern Oxyden oder Säuren, in welchen eine oder mehrere Subſtanzen die Rolle einer Baſe, und die andern die Rolle einer Säure übernehmen.

A.

273. Gediegene Metalle und ihre Verbindungen unter einander. Metalllegirungen. Analytiſches Verfahren im allgemeinen.

Die gediegenen Metalle und ihre Verbindungen unter einander erkennt man ſogleich an den oben von den Metallen im allgemeinen angegebenen Eigenſchaften. Um ihre Miſchung genau zu beſtimmen, muß man ſie in Metallſalze umwandeln; dazu dienen die Säuren.

1) Die Salpeterſäure hat in den meiſten Fällen Vorzüge, weil ſie a) faſt alle Metalle zu oxydiren im Stande iſt, b) nichts dabei verflüchtigt wird, was ſich leicht der Analyſe entziehen könnte, c) die Metallſalze, welche ſie bildet, leicht auflöslich ſind, und aus den Auflöſungen dann der Reihe nach die Metalle von einander getrennt werden können, d) und endlich zur Trennung gewiſſer Metalle von andern vorzüglich dadurch brauchbar iſt, daß ſie einige entweder gar nicht angreift, oder in unauflösliche Oxyde verwandelt *).

2) Nächſt der Salpeterſäure iſt die Salzſäure vorzüglich anwendbar und zwar in allen den Fällen,

*) Das Verhalten der verſchiedenen Metalle gegen die verſchiedenen Säuren, ob ſie von denſelben angegriffen und aufgelöſt werden oder nicht, erhellt mit einem Ueberblicke aus der angehängten Tabelle über das chem. Verhalten der einzelnen Metalle.

wo die Metallcompoſitionen aus Metallen beſtehen, die das Waſſer zu zerſetzen im Stande ſind, und deren Oxyde mit der Säure leicht auflösliche Verbindungen geben.

3) Die Salpeterſalzſäure wird zu Hülfe genommen, wenn man gewiſſe Metalle erſt durch Salpeterſäure in Oxyde, die dieſe ſelbſt nicht auflöſt, verwandelt hat, oder um gewiſſe der Salpeterſäure widerſtehende Metalle zu oxydiren und aufzulöſen.

4) Von einem viel eingeſchränkteren Gebrauch iſt die Schwefelſäure, weil ſie im Durchſchnitte ſchwer auflösliche Verbindungen macht. Nur bei ſolchen Metallen und ihren Verbindungen mit einander iſt ſie mit Waſſer verdünnt anwendbar, die das Waſſer zerſetzen, und leicht auflösliche Verbindungen mit dieſer Säure bilden.

5) Die wenigen Metalle, welche im metalliſchen Zuſtande allen Säuren widerſtehen, wie das Chromium, Tantal, Rhodium und Iridium, laſſen ſich ſehr leicht durch Glühen mit cauſtiſchem Kali oder Salpeter oxydiren und dann in Säuren auflöſen.

274. Fortſetzung. Allgemeine Regeln für die Auflöſung der Metalle und ihrer Compoſitionen in Säuren, und die fernere Zerlegung dieſer Auflöſungen.

1) Zur Auflöſung in Säuren müſſen die Metalle durch gehörige Zerkleinerung vorbereitet werden. Die dehnbaren werden am beſten durch Walzen und Verwandeln in feines Blech, das man zerſchneiden kann, vorbereitet — die leicht ſchmelzbaren durch Körnen, wenn ſie nicht im Fluß zerſetzt werden — die ſpröden

durch Zerſchlagen, in Papier gewickelt, auf dem Amboß. Das Feilen iſt weniger zu empfehlen, weil ſich leicht Eiſen beimiſcht.

2) Man muß ſie in einzelnen kleinen Stücken in das Auflöſungsmittel tragen, zur leichtern Auflöſung und Vermeidung unnöthiger Erhitzung.

3) Auf einen Theil des metalliſchen Körpers rechnet man im Durchſchnitte 4 Theile Salpeterſäure, die nicht zu concentrirt ſeyn darf, weil ſonſt bei dem heftigen Angriff leicht ein Ueberbrauſen und Verluſt ſtatt findet, aber auch nicht zu ſchwach, weil ſonſt die Auflöſung zu langſam vor ſich geht. Eine Säure von 1200—1250 ſpecifiſchem Gewichte, oder 30° nach Baume's Aräometer *), iſt in den meiſten Fällen paſſend. Eine größere als Digeſtionswärme auf der Eiſenplatte iſt nicht erforderlich — die beſten Gefäße ſind Digerirkolben.

4) Geſchieht die Auflöſung in Salzſäure, wozu man in den meiſten Fällen concentrirte anwendet, oder in verdünnter Schwefelſäure, ſo muß das ſich entwickelnde Waſſerſtoffgas beſonders aufgefangen werden, da es einen metalliſchen Antheil (wie z. B. Arſenik, Tellur, ſelbſt Wismuth) aufgelöſt enthalten kann.

275. **Fortſetzung.** Ausſcheidung der Metalle aus ihren Auflöſungen im metalliſchen Zuſtande. Ordnung, in welcher die Metalle durch einander gefällt werden.

Bei der weitern Zerlegung der auf dieſe Weiſe erhaltenen Auflöſungen kömmt alles auf die beſondere Beſchaffenheit der Metalle an, welche eine vorläufige Prü-

*) Eine ſolche ſchreibt Thenard im Durchſchnitte vor. Ihr ſpecif. Gewicht iſt 1249. Klaproth wendete häufig eine Säure von 1550 mit der Hälfte Waſſer verdünnt an.

ſung durch Reagentien darin nachgewieſen hat. Soll die Abſcheidung eines oder des andern Metalls in ſeinem metalliſchen Zuſtande durch ein hineingebrachtes Metall geſchehen, eine Trennungsart, die nicht ſelten angewandt wird, ſo muß die Auflöſung 1) einen Ueberſchuß von Säure haben, weil ſonſt leicht ein baſiſches Salz niederfällt, 2) man muß die paſſendſte Säure zur Auflöſung angewandt haben, mit welcher das fällende Metall eine leicht auflösliche Verbindung giebt — geſchieht die Niederſchlagung aus einer ſchwefelſauren oder ſalzſauren Auflöſung, ſo muß ſich während der Fällung durch das hineingebrachte Metall Waſſerſtoffgas entwickeln, 3) man muß die Ausſcheidung im Anfange durch gelinde Erwärmung unterſtützen, was am Ende nicht mehr nothwendig iſt, und muß ſich vor allem Umſchütteln der Auflöſung hüten, 4) das fällende Metall wird in Form einer Stange oder eines Blechs in die Auflöſung gehängt, 5) das an dem fällenden Metalle anhängende ausgeſchiedene Metall muß man ſorgfältig davon abtrennen, gehörig ausſüßen, und behutſam trocknen.

Vauquelin (Schw. Journ. III: 331.) hat zuerſt mit Genauigkeit auf die Irrthümer aufmerkſam gemacht, welche die quantitative Beſtimmung der Metalle durch ihre Ausſcheidung im metalliſchen Zuſtande unſicher machen können. Er ſtellt folgende fünf Bedingungen als nothwendig auf, daß ſich kein fremdartiger Stoff dem ausgeſchiedenen Metalle beimiſche und deſſen Gewicht vermehre: 1) daß das neue Salz, welches das fällende Metall bildet, im Waſſer auflöslich ſey (weßwegen man alſo z. B. Kupfer aus ſeiner Auflöſung in Schwefelſäure durch Blei, Wismuth und Zinn nicht niederſchlagen dürfte, weil ihre ſchwefelſauren Salze im Waſſer ſchwer oder ganz unauflöslich ſind), 2) daß das neu gebildete

Salz nicht durch Verdünnung mit Waſſer zerſetzt werde (in welcher Hinſicht alſo Wismuth nicht tauglich wäre, Kupfer oder Queckſilber aus ihrer ſalpeterſauren Auflöſung metalliſch abzuſcheiden, weil das ſalpeterſ. Wismuth durch Verdünnung der Auflöſung mit Waſſer ſich zerſetzt), 3) daß die Quantität des neuen Oxyds, welches ſich durch die Desoxydation des niedergeſchlagenen Metalls bildet, durch die Quantität Säure, welche das erſtere in Auflöſung hält, müſſe gleichfalls aufgelöſt werden können, wo Vauquelin behauptet, daß dieß z. B. bei der Menge Blei nicht der Fall ſey, die erforderlich iſt, um eine gewiſſe Menge in Salpeterſäure aufgelöſtes Kupferoxyd zu desoxydiren und metalliſch niederzuſchlagen, indem dieſe Menge Salpeterſäure nicht hinreiche, das gebildete Bleyoxyd aufgelöſt zu halten, wogegen jedoch ſpätere genauere Verſuche entſchieden haben, indem die Menge Säure, die zur Auflöſung der Oxyde erforderlich iſt, ſich bekanntlich immer nur nach der Menge des Sauerſtoffs richtet, die mit dem Metalle verbunden iſt (Hauptgrundſatz der Proportionenlehre), 4) daß das niederſchlagende Metall nicht mehr Fähigkeit haben dürfe, die auflöſende Säure zu zerſetzen, als dem Metalle den Sauerſtoff zu entziehen, wie z. B. in dem Falle eintrete, wenn man das Kupfer aus ſeiner Auflöſung in Salpeterſäure durch Zink niederſchlagen wolle, weil ein Theil Zink ſich auf Unkoſten der Salpeterſäure oxydirt, und da das Oxyd dieſes Metalls der Salpeterſäure näher verwandt iſt als das Kupferoxyd, dieſer Zinkoxyd ſich mit einer andern Quantität Säure verbindet, und daraus das Kupfer im Zuſtande des Oxyds niederſchlägt, welches ſich mit dem metalliſchen Kupfer vermiſcht; 5) daß endlich das niederſchlagende Metall, von dem man einen Ueberſchuß anwendet, ſich mit dem niedergeſchlagenen nicht verbin-

den dürfe. Dieſer letzte Umſtand kömmt nun allerdings vorzüglich in Betracht *). Vauquelin führt als Beiſpiele ſolcher Verbindungen an, wenn man Silber durch Queckſilber, Blei, Zinn niederſchlage. Aber es wirkt hiebei noch eine beſondere Urſache, welche eine ſolche Verunreinigung des niedergeſchlagenen Metalls durch das niederſchlagende verurſachen kann, ganz unabhängig von der beſondern Verwandtſchaft der Metalle zu einander, um eine Legirung zu bilden. Gay Luſſac hat zuerſt aufmerkſam darauf gemacht. Wenn man nehmlich Silber durch Kupfer aus ſeiner ſalpeterſ. Auflöſung fällt, ſo ſind die beſten Antheile vollkommen rein, aber ſpäter miſcht ſich denſelben Kupfer bei. Ohne Zweifel liegt der Grund hievon in dem galvaniſchen Proceſſe, durch welchen dieſe Füllung unterhalten wird. Der Waſſerſtoff, der durch den continuirlichen elektriſchen Strom an dem negativen Metall (hier dem Silber) thätig wird, wirkt fortdauernd auf die Desoxydation des Metalloxyds hin, und wenn die Menge des Silberoxyds in der Auflöſung bereits abgenommen hat, ſo fängt nun auch das Kupferoxyd an reducirt zu werden und ſich mit dem Silber zu vermiſchen, und man begreift, daß ſelbſt nach Ausſcheidung alles Silbers, noch Kupfer auf dieſe Art reducirt werden kann. Es gilt daher die allgemeine Regel, daß wenn man die Abſcheidung der Metalle von einander auf einem andern Wege leicht und ſicher bewirken kann, man derſelben den Vorzug vor dieſer Reduction durch ein Metall zu geben hat, wenn nehmlich von der höchſten Genauigkeit die Rede iſt. Hierzu kommt noch, daß das reguliniſch abgeſchiedene Metall ſich beim Trocknen zum Theil wieder oxydiren kann (ſ. Kupfer, Blei).

*) Bemerkung über die Niederſchlagung des Silbers durch Kupfer. Gilb. Ann. N. F. XI. S. 326.

Die Ordnung, in welcher die Metalle durch einander gefällt werden, iſt im Allgemeinen die Ordnung des Grads ihrer Verwandtſchaft zum Sauerſtoff. Beſchränken wir uns hier auf die Fälle, in welchen dieſe Methode wirklich in Anwendung gebracht wird, ſo folgen die Metalle folgendermaßen auf einander, indem dasjenige hier den Anfang macht, das alle übrigen aus ihren ſauren Auflöſungen fällt, und alſo die größte Verwandtſchaft zum Sauerſtoff hat *).

Zink, Eiſen, Blei, Zinn, Kupfer, Antimon, Queckſilber, Silber, Tellur.

Die Niederſchlagung der Metalloxyde im metalliſchen Zuſtande aus ihren alkaliſchen Auflöſungen kann gleichfalls auf dieſe Weiſe bewirkt werden, wenn das Oxyd des fällenden Metalls in der alkaliſchen Flüſſigkeit auflöslich iſt (z. B. des Bleis aus dem Kali durch Zink, des Zinns aus der gleichen Auflöſung gleichfalls durch Zink, des Scheels aus Ammoniak- oder Kali-Auflöſung durch Zink **). Der Phosphor, der gleichfalls die Metalle im metalliſchen Zuſtande aus ihren Auflöſungen ſcheidet, und ſich dabei mit Blättchen des reducirten

---

*) Engſtröm (de reductione Metallorum Lund. 1823) hat jedoch gezeigt, daß dieſe Ordnung nicht für alle Säuren gleichmäßig gilt. So ſchlägt das Eiſen das Kupfer zwar aus der ſchwefelſauren, aber nicht aus der eſſigſ. Auflöſung metalliſch nieder, aus welcher letztern doch daſſelbe durch Blei und Metallform ausgeſchieden wird. Es kömmt ihm zufolge hiebei alles auf den Grad der + El. an, welchen das fällende Metall mit dem Auflöſungsmittel annimmt. Wird das Eiſen durch Zuſammenbringung mit Silber ſtärker + El., ſo wird es nun auch das Kupfer metalliſch, wenn gleich langſam, fällen.

**) Vergl. Klaproth über die Herſtellung der Metalle aus alkaliſchen Auflöſungen. Beiträge VI. S. 177.

Metalls überzieht, iſt zu genauen analytiſchen Beſtimmungen nicht wohl anwendbar.

Auch die Oxydulſalze einiger Metalle, die eine große Neigung haben, durch Anziehung des Sauerſtoffs ſich in Oxydſalze zu verwandeln, können zur Abſcheidung von Metallen, die eine ſehr geringe Verwandtſchaft zum Sauerſtoff haben, im reguliniſchen Zuſtande gebraucht werden. Solche Oxydulſalze ſind namentlich die des Eiſens und Zinns, doch haben erſtere den Vorzug, weil das gebildete Zinnoxyd in den Säuren ſchwerer auflöslich iſt, und mit dem reducirten Metalle (z. B. dem Golde als Goldpurpur) zugleich mit niederfällt.

275. Fortſetzung. Abtrennung der Metalle im Zuſtande von Oxyden, Salzen, oder als Schwefel-Metalle.

Am häufigſten geſchieht indeſſen die Abtrennung der Metalle aus ihren ſauren Auflöſungen in Verbindung mit Sauerſtoff als Oxyde, oder als ſolche mit einer Säure verbunden unter der Form von unauflöslichen Salzen, endlich auch als Schwefelmetalle. Bei dieſem Verfahren muß man ganz im Gegentheile wie im vorigen Falle, die Auflöſungen mit ſo wenig Säureüberſchuß als möglich (der Neutralität ſo nahe wie möglich kommend, die jedoch, ſoferne ſie durch das Nichtröthen des Lackmuspapiers beſtimmt wird, niemals erreichbar iſt) anwenden, und mit Waſſer verdünnen, wodurch vorzüglich verhindert wird, daß die auszuſcheidende Subſtanz (namentlich, wenn das eine oder andere Metalloxyd mit einer Säure in eine relativ unauflösliche Verbindung verwandelt wird) nicht zum Theil durch die Reaction der ſchon vorher im Ueberſchuß vorhandenen oder nach Abſcheidung des Oxyds frei werden-

den Säure aufgelöſt bleibe. Auch iſt die Verdünnung mit Waſſer darum nöthig, damit ſich der Niederſchlag beſſer abſetze, und man genauer die Veränderungen beobachten könne, nach welchen man die Zuſetzung der Fällungsmittel beſtimmt. Die Wahl der Niederſchlagungsmittel richtet ſich ganz nach der Natur der Metalle, die ſich in der Auflöſung befinden. Im allgemeinen hat man zu bemerken, daß wenn man durch reine oder kohlenſaure Alkalien fällt, gewöhnlich erſt nur baſiſche Salze niederfallen, die man daher mit dem im Ueberſchuß zugeſetzten Fällungsmittel durch fleißiges Umſchütteln in hinlängliche Berührung bringen muß, um ihnen alle Säure zu benehmen, und ſie in reine Oxyde zu verwandeln. Dieſe Vorſchrift gilt beſonders auch dann, wenn ein Fällungsmittel zwar anfangs mehrere Subſtanzen ausſcheidet, aber eine oder die andere wieder aufzulöſen im Stande iſt, die man eben dadurch von der unaufgelöſt bleibenden zu trennen beabſichtigt. Wenn durch ein und daſſelbe Fällungsmittel die Metalle in einer gewiſſen Folgereihe niedergeſchlagen werden, und die Niederſchläge ſich durch ihre Farbe auffallend von einander unterſcheiden, ſo muß man das Niederſchlagungsmittel ſehr behutſam zuſetzen, recht fleißig umſchütteln, und damit aufhören, ſobald der Niederſchlag ſeine Farbe verändert, wenn man auf dieſe Weiſe etwa nur die zuerſt niederfallenden abtrennen will. Kaum ſind indeſſen auf dieſem Wege ganz genaue Reſultate zu erhalten. Bedient man ſich des Schwefelwaſſerſtoffs zur Fällung, ſo iſt es im Durchſchnitte am zweckmäßigſten, ihn in Gasform durchſtreichen zu laſſen, weil er im Waſſer aufgelöſt wegen ſeiner großen Verdünnung mit zu geringer Intenſität wirkt. Uebrigens gelten, was die weitere Abtrennung der Niederſchläge durch Filtriren, das Ausſüßen, Trocknen, Glühen u. ſ. w. betrifft, alle ſchon im allgemeinen

(I. Bd.) abgehandelten Regeln, die ihre nähere Beſtimmung bei der Betrachtung der einzelnen Metalle erhalten werden.

276. Beſtimmte Proportionen der Metalle in ihren Legirungen.

Auch für dieſe Verbindungen der Metalle unter einander gelten die Geſetze der beſtimmten Proportionen, wie für die Verbindungen der Metalle mit Sauerſtoff, Schwefel u. ſ. w. Dieß gilt beſonders für diejenigen Metalle, welche in der elektriſchen Reihe weit aus einander ſtehen, beſonders wenn das Negative durch Oxydation eine Säure, das Poſitive eine kräftige Baſe bildet. Zu den erſteren gehören außer dem Arſenik, den wir noch beſonders betrachten werden, vorzüglich das Antimon, und Tellur in Beziehung auf Gold, Silber, Blei. Wenn daher ſolche Verbindungen oxydirt werden, ſo ſind die dadurch gebildete Baſe und Säure in einem ſolchen Verhältniſſe, daß ſie ein neutrales Salz mit einander bilden. Es finden auch, wie bei den Schwefelmetallen zwei Verbindungsſtufen des einen Metalls mit dem andern ſtatt, und die Miſchung kann ganz nach der Analogie der Oxyde und der Schwefelverbindungen in einer chemiſchen Formel dargeſtellt werden. Sind jedoch die Metalle in der elektriſchen Reihe einander ſehr nahe, ſo können auch ſolche Legirungen in den verſchiedenſten Verhältniſſen auftreten, wo ſie dann mehr Gemenge oder Verbindungen durch bloße Löſungsverwandtſchaft (wie wenn Talg und Wachs zuſammengeſchmolzen werden), als Miſchungen durch die Wirkung entgegengeſetzter Kräfte ſind. Dieß gilt beſonders von vielen künſtlichen Metall-Legirungen.

277. **Verbindungen der Metalle mit einfachen brennbaren Körpern. Schwefel-Metalle** (Sulfures metalliques, Sulphureta). **Kieſe und Blenden. Sauerſtoff-Schwefel-Verbindungen der Metalle** (Oxysulphureta metallica).

Unter den Verbindungen der Metalle mit einfachen brennbaren Körpern ſind die Schwefelmetalle die merkwürdigſten und am häufigſten in der Natur vorkommenden. Sie ſind es vorzüglich, welche mit dem Namen der Erze bezeichnet werden. Nach ihren phyſiſchen Eigenſchaften zerfallen ſie in zwei ziemlich ſcharf getrennte Familien, deren Verſchiedenheit vorzüglich Haußmann gut dargeſtellt hat *), nehmlich die Kieſe und Blenden. Erſtere ſtehen unter allen metalliſchen Mineralien den reinen, gediegenen Metallen am nächſten. Wie dieſe ſind ſie vollkommen undurchſichtig, haben einen wahren Metallglanz, ſich vortreffliche Leiter der Elektricität, und Erreger des Galvanismus. Ihre herrſchenden Farben ſind die gelbe und graue, welche ſich in das Weiße, Rothe und Schwarze ziehen. Sie ſind (mit der einzigen Ausnahme des Glaserzes) ſpröde, ihre Härte läuft vom harten alle Stufen hinab, ihr ſpecifiſches Gewicht iſt nicht geringer als 4 und ſteigt bis 7,7. Die Blenden nähern ſich dagegen in ihren phyſiſchen Eigenſchaften ſchon weit mehr den Verbindungen der Metalle mit Sauerſtoff und Säuren. Vorzüglich unterſcheiden ſie ſich von den Kieſen durch ihr Verhältniß gegen die Imponderabilien. Sie ſind nehmlich mehr oder weniger durchſcheinend, ſeltener undurchſichtig, und dann ſcheint bloß eine beſondere Art der Aggregation (wenn ihr Bruch erdig, ihre Textur

---

*) Handbuch I. 204.

faſerig iſt) den Grund davon zu enthalten *). Ihr Glanz iſt nur höchſt ſelten eigentlich metalliſch, ſondern gewöhnlich Diamant-, Wachs- oder halbmetalliſcher Glanz. Die herrſchende Farbe derſelben iſt die rothe, welche einerſeits ins Gelbe, andrerſeits ins Braune und Schwarze verläuft. Sie ſind zum Theil Iſolatoren der Elektricität, und werden durchs Reiben elektriſch, in dieſem Falle auch keine Erreger des Galvanismus. Am häufigſten ſind ſie weich, und zerreiblich, dabei ſpröde. Dieſe auffallende Abweichung der phyſiſchen Eigenſchaften beſonders in den Extremen beider Familien (Bleiglanz, Kupferglanz einerſeits, und Rothgültigerz, rother Arſenik, rothes Spießglanzerz andrerſeits) hat einige Naturforſcher veranlaßt, auch eine weſentliche Verſchiedenheit in der Miſchung vorauszuſetzen, und dieſe vorzüglich in das Daſeyn und die Abweſenheit des Sauerſtoffs zu ſetzen. In dem Rothgültigerz wollte Klaproth wirklich einen Antheil Sauerſtoff gefunden haben (was ſich aber nicht beſtätigt hat ſ. u.), und die ſchönen Unterſuchungen von Prouſt über die Verbindungen des Schwefelantimons mit Antimonoxyd **) ließen keinen Zweifel übrig, daß ſich ähnliche Verbindungen anderer Schwefelmetalle mit ihren Oxyden theils in der Natur finden, theils künſtlich darſtellen laſſen, ſo daß man nicht zu der etwas gewagten Hypotheſe Haußmanns gezwungen iſt, in den Kieſen eine Verbindung des Metalls mit reinem Schwefel-

---

*) So iſt der Zinnober durch Sublimation bereitet, wo er Nadeln bildet, zwar undurchſichtig, aber auf naſſem Wege in Octaedern dargeſtellt, vollkommen durchſichtig. Gehl. J. d. Chemie IV. 338. Anm.

**) Im neuen allg. J. d. Chemie. Journ. V. 543. und Gilb. Annalen XXV. 186.

ſtoff (der mit einem Antheile Sauerſtoff verbunden erſt den eigentlichen Schwefel bilde), in den Blenden dagegen mit gewöhnlichem Schwefel anzunehmen. Neuerlich hat J. A. Arfredſon *) dieſen Punkt durch genaue Verſuche ins Klare gebracht, durch welche es außer allen Zweifel geſetzt iſt, daß mehrere Metalle im Stande ſind, ſolche zuſammengeſetzte Verbindungen von Metall, Schwefel und Sauerſtoff darzuſtellen, welche er Oxyſulphureta genannt hat, und welche ſowohl dem allgemeinen Grundſatze gemäß, daß jede chemiſche Verbindung genetiſch aufgefaßt, ſtets als eine Verbindung zweier entgegengeſetzter Materien zu betrachten iſt, als auch mit Rückſicht auf die Verhältnißmengen, in welchen jene drei Beſtandtheile mit einander verbunden ſind, als Zuſammenſetzungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden (oder Oxydulen) aufzufaſſen und zu berechnen ſind. Namentlich ſtellte er ſolche Schwefeloxydverbindungen mit dem Mangan, Nickel, Kobalt dar, in welchen gleiche Antheile Schwefelmetall und Metalloxyd mit einander ſich verbunden zeigten. Merkwürdig bleibt es jedoch dabei immer, daß einige Arten von Blenden, die in ihren phyſiſchen Eigenſchaften mit denjenigen Arten ganz übereinſtimmen, die ohne allen Zweifel Sauerſtoff, oder richtiger einen Antheil Oxyd enthalten, bei genauer Analyſe nichts anders als reines Metall und Schwefel geliefert haben (wie namentlich die Zinkblenden, der rothe Arſenik, der Zinnober). Wenn man indeſſen auf Prouſt's intereſſante Arbeit über die allmähligen Uebergänge vom vollkommenen dunkelbleigrauen, ganz undurchſichtigen, vollkommen metalliſch glänzenden Schwefelſpießglanz bis zum durchſichtigen,

---

*) Ueber die Zerſetzung ſchwefelſ. Metallſalze durch Waſſerſtoff von J. A. Arfredſon in Gilb. Ann. 1824. II. S. 49.

hyacinthrothen Spießglanzglas Rückſicht nimmt, die eben ſo mannichfaltige Verhältniſſe der Verbindung des Schwefelſpießglanzes mit Spießglanzoxydul anzeigen, ſo ließe ſich auch bei den verſchiedenen Varietäten der Zinkblende, des Rothgültigerzes, die in einem ihrer Extreme ſich auch ſchon mehr den Kieſen nähern, etwas ähnliches vorausſetzen, und es würde auch dadurch klar werden, warum keine ganz ſcharfe Gränze zwiſchen beiden Familien gezogen werden kann. Dieſe Vorausſetzung würde ſelbſt noch mit der Proportionenlehre beſtehen können, indem ſich mehrere Antheile Schwefelmetall gegen einen Antheil des Oxyds annehmen laſſen. Freilich wird es für den Analytiker immer ſehr ſchwierig bleiben, die kleinen Antheile von Sauerſtoff (oder Oxyd) beſtimmt nachzuweiſen. — Wenn in einem Erze zwei Metalle, wie dieß oft der Fall iſt, mit Schwefel verbunden vorkommen, ſo ſind auch dieſe nach der Proportionenlehre und chemiſchen Analogie als binäre Verbindungen des einen Schwefelmetalls mit dem andern zu betrachten. Wenn die eine Verbindung ein ſehr electro-negatives, die andere ein electro-poſitives Metall enthält, ſo zeigen ſich auch hier ſehr beſtimmte, nach demſelben Geſetze zuſammengetretene Proportionen, wie in den eigentlichen Salzen zwiſchen den Baſen und Säuren, jene Schwefelverbindung, welche das electro-negative Metall enthält, ſpielt die Rolle einer Säure, die andere die Rolle einer Baſe, und in dieſem Sinn haben denn auch einige neuere Chemiker Schwefelmetallſäuren (z. B. Schwefel-Antimon, Schwefel-Arſenik), nach Art der Schwefel-Waſſerſtoffſäure angenommen. Stehen die Metalle, welche in die mehrfache Schwefelverbindung eingehen, in der elektriſchen Reihe ſehr nahe an einander, ſo fehlen wohl auch die beſtimmten geſetzmäßigen Proportionen, und ſie ſind dann mehr als

Gemenge nach Art gewiſſer Metall-Legirungen zu betrachten.

278. Chemiſche Charaktere der Schwefelmetalle im allgemeinen.

Die Schwefelmetalle werden am ſicherſten durch den ſo eigenthümlichen Geruch nach ſchwefliger Säure, den ſie beim Röſten auf der Kohle oder in der Glasröhre entbinden, erkannt. Sollte der Schwefel ſo wenig betragen, daß er ſelbſt nicht auf das Geruchsorgan wirkt, oder ſein Geruch durch einen fremdartigen (wie z. B. den des Arſeniks) gleichſam verhüllt ſeyn, ſo erkennt man denſelben doch ſehr leicht, wenn man die Probe in einer Glasröhre röſtet, in deren offenes Ende man ein Stückchen Fernambuckpapier einlegt, das auch durch die kleinſte Menge der ſich hiebei bildenden ſchwefligen-Säure entfärbt wird. Auch räth Berzelius in dieſem Falle eine Glaskugel von kohlenſaurem Natron und Kieſelerde zuſammen zu ſchmelzen, und dann ein wenig von dem auf Schwefel zu prüfenden Körper hinzuzuſetzen, wobei dann das Glas, im Falle es Schwefel enthält, die Eigenſchaft bekömmt, gleich oder nach der Abkühlung eine rothe oder gelbe Farbe (nach Maßgabe der Menge des Schwefels) anzunehmen. Um die nähere Natur des Metalls, das mit dem Schwefel verbunden iſt, durch Hülfe der Flüſſe auszumitteln, muß man eine Probe der Subſtanz durch hinlänglich fortgeſetztes Röſten gleichfalls auf Kohle (nicht auf Platin, da dieſes von dem Metall oft angegriffen wird) von allem Schwefel vollkommen befreien, wozu man ſo dünne Blättchen als möglich auswählt. Auf naſſem Wege erkennt man manche Schwefelmetalle theils durch den Geruch nach geſchwefeltem Waſſerſtoff, den die Salzſäure, womit ſie über-

goſſen werden, aus ihnen entwickelt, theils durch Behandlung einer kleinen Probe mit Salpeterſäure, die auf die Subſtanz kräftig einwirkt, und einen Antheil eines leichten, graulichweißen, oder blaßgelben Pulvers ausſcheidet, das auf einer Porcellántaſſe mit blauer Flamme und Schwefelgeruch verbrennt.

279. Verſchiedne Methoden der Analyſe der Schwefel-Metalle, und der Schwefel-Sauerſtoff-Metalle.

Gewöhnlich ſucht man den Schwefel entweder in Subſtanz auszuſcheiden, oder in Schwefelſäure zu verwandeln, und die damit verbundenen metalliſchen Subſtanzen zugleich aufzulöſen. Nur ſelten iſt die Ausſcheidung in Verbindung mit Waſſerſtoff als Schwefelwaſſerſtoffgas anwendbar. Dabei iſt nun auf Folgendes beſonders zu achten:

1) Man wendet verdünnte Salpeterſäure von 1200 ſpecif. Gew. und eine ſehr gelinde Digeſtionswärme, uad zwar etwa die 12fache Menge des zu unterſuchenden Körpers an. Bei dieſem Verfahren ſcheidet ſich gewöhnlich ein anſehnlicher Theil Schwefel unzerſetzt aus. Wenn kein weiterer Angriff ſtatt findet, ſo trennt man das Unaufgelöſte durchs Filter, ſüßt es ſorgfältig aus und trocknet es in ſehr gelinder Wärme (bei 30—40° R., da der Schwefel bei größerer Hitze ſchmelzt, und auch ſelbſt vor dem Schmelzen ſchon verdunſtet) auf dem Filter, wiegt es, und erhitzt es dann auf einer Porcellántaſſe (paſſender wie auf einem Uhrglaſe) über der Weingeiſtlampe, wo der Schwefel mit blauer Flamme abbrennt. Der etwaige Rückſtand muß von neuem auf gleiche Weiſe mit Salpeterſäure behandelt werden, da er ein Antheil unzerſetzten Schwefelmetalls ſeyn könnte. Bei dieſem Verfahren wird ſtets ein Theil Schwefel in

Schwefelſäure verwandelt. Um dieſe nun abzuſcheiden, wird die ſalpeterſaure Auflöſung erſt mit Ammoniak verſetzt, um die Metalloxyde abzuſondern, und hierauf die Schwefelſäure durch ſalzſauren Baryt niedergeſchlagen. Da ein Theil ſalpeterſ. Baryt mit niederfallen könnte, muß der Niederſchlag ſehr ſorgfältig ausgeſüßt werden.

2) In manchen Fällen gelangt man ſchneller zum Ziele durch vollſtändige Verwandlung des Schwefels in Schwefelſäure. Zu dieſem Behuf wendet man die 8fache Menge der ſtärkſten Salpeterſäure von 1520 (I. Band S. 71. 72.) an. Um die zu ſtarke Erhitzung und den dadurch bewirkten Verluſt von Salpeterſäure zu vermeiden, übergießt man das pulveriſirte Erz mit etwas Waſſer (auf 100 Gran etwa eine halbe Unze *), und trägt die Salpeterſäure allmählig hinzu, und zwar ſo lange, bis ſelbſt bei mäßiger Erhitzung über Kohlenfeuer oder der Weingeiſtlampe keine weitere (durch Entwickelung rother Dämpfe ſich offenbarende) Einwirkung friſch zugeſetzter Salpeterſäure erfolgt. Die erhaltene Auflöſung wird dann mit Waſſer verdünnt, und das unaufgelöſt Gebliebene (gewöhnlich Eiſenoxyd, Manganoxyd, auch wohl Kieſelerde) auf dem Filter geſammelt. Der Gehalt der Schwefelſäure in der Auflöſung (und damit des Schwefels) wird dann wie unter Nr. 1. beſtimmt.

3) Iſt auch die concentrirte Salpeterſäure nicht kräftig genug, die Verbindung zu zerſetzen, oder iſt ſie nicht im Stande, das Metalloxyd aufzulöſen, ſo wendet man Salpeterſalzſäure an. Hat man in dieſem Falle die Abſicht, den Schwefel ſo viel möglich unverändert abzuſcheiden, und löſt ſich das Metalloxyd in der Salzſäure auf, ſo nimmt man ein aus 5 Theilen Salzſäure und einem

*) Vergl. Bucholz in Gehlen's J. V. 621.

Theil Salpeterſäure beſtehendes Königswaſſer, und verfährt übrigens wie unter Nr. 1. Will man dagegen den Schwefel in Schwefelſäure verwandeln, ſo wird ein aus 2 Theilen conc. Salzſäure und einem Theile Salpeterſäure beſtehendes Königswaſſer in Anwendung gebracht. Alle dieſe Operationen werden in angemeſſenen Digerirkolben, oder auch in Retorten vorgenommen.

4) Man hat auch die Salzſäure zur Zerlegung einiger Schwefelmetalle und Beſtimmung ihres Schwefelgehalts in Vorſchlag gebracht, indem man nehmlich aus der Menge des ſich entbindenden Schwefelwaſſerſtoffgaſes die Menge des Schwefels ſehr genau beſtimmen kann. Zu dieſem Behuf bringt man in einer graduirten mit Queckſilber gefüllten Röhre eine kleine Menge des Schwefelmetalls mit Salzſäure, die man durch das Queckſilber in die Höhe ſteigen läßt, in Wechſelwirkung, und befördert dieſe durch hinlängliche Erhitzung. Da das Schwefelwaſſerſtoffgas, auch wenn es wie in dieſem Falle durch Queckſilber zerſetzt wird, ſein Volumen nicht ändert, ſo kann man aus der Menge des erhaltenen Gaſes leicht die Menge des Schwefels beſtimmen.

5) Die Verjagung des Schwefels durch vorſichtiges Röſten iſt gleichfalls in einzelnen Fällen anwendbar. Man muß auf einem Röſtſcherben die Operation bei nicht zu ſtarker Hitze vornehmen, damit das Schwefelmetall nicht ſchmelze, auch fleißig zertheilen, damit es nicht zuſammenbacke, und in hinlängliche Berührung mit der atmosphäriſchen Luft komme. Was dann das Gewicht der Metalle, die hiebei oxydirt und nach der Menge der Oxyde berechnet werden, zu wenig, verglichen mit dem Gewichte des Ganzen, beträgt, wird als Schwefel in Rechnung gebracht. Doch muß auf einen möglichen kleinen Hinterhalt von Schwefel, der nicht verflüchtigt worden iſt, ſtets hiebei Rückſicht genommen werden.

6) Schwieriger iſt die Beſtimmung, ob ein Theil des Metalls mit Sauerſtoff verbunden iſt, d. h. ob man es mit einem Oxyſulphuret zu thun hat. Hat man ſowohl die Menge des Metalls nach der Menge des Oxyds, in welches man daſſelbe verwandelt, als die Menge des Schwefels genau beſtimmt, ſo kann man, wenn ein größerer Gewichtsverluſt als innerhalb der Fehlergränzen ſtatt findet, das Mangelnde am Gewichte des Ganzen als Sauerſtoff betrachten. Giebt dann die Berechnung eine einfache chemiſche Formel, ſo wird die Annahme dadurch beſtätigt. Man kann auch einen angemeſſenen Antheil des Erzes pulveriſirt in jenen kleinen Apparat, den ich am Ende dieſes Bandes beſchrieben und auch in einer Abbildung dargeſtellt habe, und der zu mehreren analytiſchen Operationen ſehr nützlich iſt, bringen, über der Weingeiſtlampe erhitzen, und einen Strom von geſchwefeltem Waſſerſtoffgas, das man zuvor über ſalzſauren Kalk hat ſtreichen laſſen, darüber wegführen. Das Metalloxyd wird dann in Schwefelmetall verwandelt werden, während ſein Sauerſtoff mit dem Waſſerſtoff des hydrothionſauren Gaſes verbunden, als Waſſer übergeht. Die Menge des Sauerſtoffs und damit des Oxyds kann man dann entweder nach dem Gewichte des erhaltenen Waſſers, das man durch ſalzſauren Kalk aufgefangen hat, oder nach der Gewichtszunahme der dem Verſuche unterworfenen Probe berechnen, indem die Gewichtszunahme gerade ſo viel wie der verlorne Sauerſtoff beträgt, indem jeder Antheil Schwefel, der an die Stelle eines Antheils Sauerſtoff tritt, gerade noch einmal ſo viel wiegt, wie dieſer.

280. Berechnung der Schwefelmetalle. Formeln für dieſelben.

Der Schwefel zeigt ſich im allgemeinen in ſehr feſten und geſetzmäßigen Proportionen mit den Metallen

verbunden, und die Schwefelmetalle laſſen, ſo wie die Oxyde, Salze, eine ſtrenge Berechnung nach ſtöchyometriſchen Grundſätzen zu. Iſt das Schwefelmetall eine einfache Verbindung eines einzelnen Metalls mit dem Schwefel, ſo geben die Quotienten der Gewichtsmengen der beiden Beſtandtheile durch die ſtöchyometriſchen Zahlen ihrer Atome auf die kleinſten Zahlen zurückgeführt, unmittelbar die Zahl der Antheile des Metalls und Schwefels. Geht man bei der Berechnung der Schwefelmetalle von der bekannten Zuſammenſetzung ihrer Oxyde aus, ſo kann man im allgemeinen den Grundſatz aufſtellen, daß die Schwefelung des Metalls jedesmal derjenigen Oxydationsſtufe entſpreche, von deren Sauerſtoffgewicht gegen dieſelbe Menge des Metalls, der Schwefel in dem Schwefelmetalle das doppelte ausmacht, weil nehmlich die Zahl für ein Atom Schwefel nahe zu doppelt ſo groß als die für ein Atom Sauerſtoff iſt (202,16: 100). Berzelius, der in den meiſten ſalzfähigen Oxyden der Metalle zwei Antheile Sauerſtoff vorausſetzt, nennt die dieſer Oxydationsſtufe entſprechende Schwefelung des Metalls ein Sulphuretum ſchlechtweg, ohngeachtet er gleichfalls 2 Antheile (Atome) Schwefel mit einem Antheile Metall verbunden vorausſetzt, und in den Sesquisulphureta nimmt er dann 3 Antheile, in den Bisulphureta 4 Antheile Schwefel an. Eine andere Bedeutung hat dieſelbe Bezeichnung für diejenigen Metalle, deren erſte ſalzfähige Oxyde entweder einen Antheil, oder (wie das Antimonoxydul) 3 Antheile Sauerſtoff enthalten ſollen, indem die Sulphureta im erſten Falle einen, im letztern drei Antheile Schwefel jener obigen Regel zufolge enthalten. Dieß veranlaßt offenbar Verwirrung, und es würde zweckmäßiger ſeyn, dieſe Benennung auf eine ganz gleichförmige Art für alle Metalle nach den Antheilen Schwefel,

die mit einem Antheile Metall verbunden ſind, einzurichten. Es laſſen ſich nach der Analogie jener Metalloxyde, in denen das Oxydul deſſelben Metalls, als mit ſeinem Oxyde in beſtimmter Proportion verbunden, angenommen wird, (wie in dem Eiſenoxyd-Oxydul, Manganoxyd-Oxydul), auch Verbindungen einer höheren Schwefelungsſtufe eines Metalls mit einer niedrigern Schwefelungsſtufe deſſelben Metalls denken, und die Natur ſcheint in einzelnen Abänderungen des Schwefeleiſens (Schwefelkieſes) ſolche Verbindungen darzuſtellen. Man iſt berechtigt, das Reſultat der Analyſe unter eine ſolche Formel zu bringen, wenn die Menge des gefundenen Schwefels in Beziehung auf die des Metalls ſich unter keine der einfachen Schwefelungsſtufen bequemt. Schwieriger wird die Berechnung, wenn mehrere Metalle mit dem Schwefel verbunden vorkommen (mehrfache Sulphureta). Aus den verhältnißmäßigen Mengen der Metalle gegen einander wird erſt beſtimmt, ob ſie in gleicher Anzahl von Atomen, oder ob von dem einen oder dem andern mehrere Atome in die Verbindung eingehen, demnächſt wird jeder Anzahl von Atomen von dem ganzen Gewichte des Schwefels die Menge zugewieſen, welche ſich gewöhnlich mit dieſem verbunden zeigt. Da jedoch ein und daſſelbe Metall Schwefelungen von verſchiedenem Grade zuläßt, ſo findet ſich bald aus der Menge des Schwefels, auf welchem Grade die Schwefelung des Metalls hier anzunehmen iſt. Findet ſich durch die Analyſe auch ein Antheil Sauerſtoff (nach Nr. 6. §. 279.), ſo iſt dieſer einem Theile des Metalls, der Schwefel dem Reſte zuzurechnen, und die Subſtanz als eine Verbindung eines Metalloxyds mit Schwefelmetall zu berechnen. Verwikkelte Formeln entſtehen auf dieſe Weiſe, wie z. B. die für das Rothgültigerz. (nach der früheren ſeitdem freilich berichtigten Analyſe ſ. u.)

$$\dot{\bar{Sb}} + 2\,Sb\,S^3 + 6\,Ag\,S^{\cdot}$$

welches dieſemnach eine Verbindung von einem Antheile Spießglanzoxyd mit zwei Antheilen Schwefelſpießglanz, und 6 Antheilen Schwefelſilber iſt, oder für das dunkle Weißgültigerz

$$Ag\,S^2 + 4\,Sb\,S^3 + 5\,Pb\,S^2$$

= einer Verbindung von einem Antheil Schwefelſilber mit 4 Antheilen Schwefelſpießglanz, und 5 Antheilen Schwefelblei.

Ob nicht in ſolchen Fällen die Metalllegirungen als ein Ganzes mit dem Schwefel in Verbindung treten, wo dann freilich eine ganz andere Formel herauskommen, auch die Schwefelung durch einen ganz andern Exponenten ausgedrückt werden müßte, mag hier für künftige Unterſuchungen als Frage ſtehen.

281. Selenmetalle (Selenieta, Seleniures) *).

Als eigene ſelbſtſtändige Körper ſind ſie bis jetzt in der Natur nicht vorgekommen, ſondern nur in geringen Antheilen mit Schwefelmetallen verbunden, namentlich in Schweden mit Bleiglanz, Kupferkies, und neuerlich auch in Böhmen (auch wie es ſcheint, in Tellurerzen in Siebenbürgen). Man erkennt auch einen ſehr kleinen Antheil von Selen durch den Geruch nach verfaultem Rettige, den die Probe in der äußern Löthrohrflamme erhitzt aushaucht. Auch ſublimirt ſich durch Röſten in einer offenen Glasröhre durch eine gehörige Modification des Luftzuges bei angemeſſener Neigung der Glasröhre das Selen mit rother Farbe, während der Schwefel als

*) Daß ich die Selenmetalle den Schwefelmetallen paralleliſire, und das Selen nicht zu den Metallen, wie Berzelius, ſondern zu den Metalloiden rechne, dafür ſcheint mir ſchon allein in ſeiner iſolirenden Eigenſchaft für die Elektricität ein hinlänglicher Grund zu liegen.

ſchweflige Säure entweicht — rother Arſenik, der ſich gleichfalls auf ähnliche Weiſe ſublimirt, wird durch den ganz abweichenden, karakteriſtiſchen Knoblauchgeruch erkannt. Die Zerlegung geſchieht völlig auf dieſelbe Weiſe wie die der Schwefelmetalle. Die Selenſäure wird nach vorgängiger Neutraliſation durch Ammoniak, durch ſalzſauren Baryt niedergeſchlagen, und der ſelenſaure Baryt durch ſtarke Salpeterſäure von dem zugleich mit niederfallenden Schwerſpath (da nehmlich Schwefel und Selen bis jetzt immer zuſammen vorgekommen ſind) getrennt, dann aus der ſauren Auflöſung durch Ammoniak ausgefällt, der ſelenſaure Baryt geglüht, und nach ſeiner Menge die Menge des Selens beſtimmt.

100 = 42,07 Selenſäure = 30 Selen.

282. Arſenikmetalle (Arsenieta, Arseniures).

Sie haben alle phyſiſchen Eigenſchaften der Schwefelmetalle, und das Arſenikmetall kann als Vererzungsmittel dem Schwefel ganz an die Seite geſetzt werden. Auch kömmt der Arſenik gewöhnlich mit dem Schwefel zugleich in Verbindung mit andern Metallen vor. Sie werden ſehr beſtimmt an dem knoblauchartigen Geruch erkannt, den ſie vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme entwickeln, und der von dem in metalliſcher Geſtalt verflüchtigten Arſenik herrührt *) Röſtet man

---

*) Berzelius führt als einen Beweis, in welcher kleinen Menge der Arſenik noch durch jenen eigenthümlichen Geruch erkennbar iſt, einen Verſuch an, in welchem ein kleines Stückchen Papier, das auf gewöhnliche Art mit Smalte geblåut worden, verbrannt ward, und das Bischen dadurch erhaltener kohliger Maſſe, wenn man heftig mit Reductionsfeuer darauf bläßt, unter die Naſe gehalten den kleinen Antheil Arſenik in der Smalte durch den eigenthümlichen Geruch noch deutlich zu erkennen giebt.

ſie in einer offenen Glasröhre, ſo legt ſich der Arſenik als ein weißer kryſtalliniſcher Sublimat von arſeniger Säure an — vermöge der in dieſem Falle ſtattfindendn Oxydation des Metalls. Die genauere quantitative Zerlegung der Arſenikmetalle hat ihre eignen Schwierigkeiten. Durch Röſten läßt ſich aller Arſenik nicht leicht verjagen, weil ein Theil, der in arſenige Säure hiebei verwandelt wird, von den ſich zugleich bildenden Metalloxyden zurückgehalten wird. Auch hängt in den meiſten Fällen der Gewichtsverluſt nicht bloß von dem entweichenden Arſenik, ſondern von dem gewöhnlich mit verbundenen und als ſchweflige Säure ſich zugleich verflüchtigenden Schwefel ab, deſſen Menge daher durch einen eignen Verſuch beſtimmt werden muß. Die am häufigſten in Anwendung gebrachte Methode beſtand darin, den Arſenik entweder durch Verpuffen des Arſenikmetalls mit Salpeter oder durch wiederholtes Abziehen von Salpeterſäure darüber vollkommen zu oxydiren, eine vollſtändige Auflöſung in Salpeterſäure zu bewirken, ſo viel möglich mit Ammoniak zu neutraliſiren, und dann mit eſſigſaurem Blei niederzuſchlagen, um ſo die Arſenikſäure in arſenikſaures Blei zu verwandeln, nach deſſen Menge man die Arſenikſäure beſtimmt. Da hierbei zugleich in den meiſten Fällen ſchwefelſaures Blei mit niederfällt, ſo trennt man das arſenikſaure Blei von letzterem durch Auflöſung in verdünnter Salpeterſäure. Indeſſen iſt theils das arſenikſaure Blei nach Verſchiedenheit der Umſtände, deren Einfluß ſich nicht immer genau beſtimmen läßt, von veränderlicher Zuſammenſetzung, nehmlich, bald neutrales bald baſiſches, und dann fällt, wenn Eiſen in der Auflöſung ſich mit befindet, dieſes als arſenikſaures Eiſen mit nieder. Die Methode, die Metalloxyde erſt durch hydrothionſaures Ammoniak niederzuſchlagen, und das in der Auflö-

ſung zurückbleibende arſenikſaure Ammoniak dann durch eſſigſaures Blei zu zerſetzen, führt in denjenigen Fällen ſicherer zum Zweck, wo die Metalloxyde in überſchüſſigem hydr. Ammoniak auflöslich ſind, — wie z. B. Eiſen, Kobalt — iſt aber beim Nickel nicht anwendbar. Kann man die übrigen Beſtandtheile mit Genauigkeit beſtimmen, ſo rechnet man das, was am Gewichte des Ganzen fehlt, für Arſenik. Das Nähere dieſer und einiger anderer Methoden, insbeſondere durch Anwendung der Chlorine, ſoll bei den einzelnen Metallen noch näher angegeben werden.

283. Kohlenmetalle (Carbureta, Carbures).

Außer dem Graphit, den wir aber wegen des großen Uebergewichts des Kohlenſtoffs paſſender zu den eigentlichen Inflammabilien verweiſen zu müſſen glaubten, ſind in der Natur keine eigentlichen Kohlenmetalle bis jetzt entdeckt worden. Künſtlich können ſie jedoch dargeſtellt werden durch trockene Deſtillation gewiſſer vegetabiliſcher Metallſalze, oder durch Glühen einiger Cyanmetalle in bedeckten Gefäßen. Auch ſcheinen einige ſchwer reducirbare Metalloxyde, wie z. B. Titanoxyd, beim Reductionsverſuche im heftigſten Feuer mehr ein gekohltes als reines Metall zu geben. Die auf die beiden erſten Arten erzeugten Kohlenmetalle laſſen ſich leicht daran erkennen, daß ſie die Brennbarkeit der Kohle haben, ſich wie Zunder anzünden laſſen, und nach dem Verbrennen die Metalle als Oxyde zurücklaſſen. Die genauere Zerlegung würde auf die beim Graphit (§. 262) angezeigte Methode zu bewerkſtelligen ſeyn.

284. Metalloxyde. Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts durch verſchiedene Methoden.

Die karakteriſtiſchen Eigenſchaften der reinen Me-

talle ſind in den Metalloxyden durch den Sauerſtoff ſchon ſehr latent gemacht. Sie entbehren größtentheils metalliſchen Glanz, Leitungskraft für Electricität und galvaniſches Erregungsvermögen. Nur einige wenige machen davon eine Ausnahme, indem ſie den Erzen in dieſen Karakteren ſchon ganz nahe ſtehen. Sie ſind größtentheils gefärbt, mehr oder weniger durchſcheinend, und werden im allgemeinen ihrer metalliſchen Natur nach auf die im § 271 angegebene Weiſe erkannt.

Die Hauptaufgabe bei den Metalloxyden für die analytiſche Chemie iſt, den Sauerſtoffgehalt und die Oxydationsſtufe derſelben zu beſtimmen. Für die Stöchyometrie hat letztere Beſtimmung einen beſonders hohen Werth, da ſich darnach alle übrigen Zahlenbeſtimmungen für das Metallatom, die Schwefelungen, Salze u. ſ. w. richten. Die Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts durch unmittelbare Oxydation der reinen gediegenen Metalle, wenn ſie zu Gebot ſtehen, ſey es nun durch Salpeterſäure oder Verpuffen mit Salpeter, oder unmittelbare Oxydation im Sauerſtoffgaſe, gehört nicht hierher — ſie iſt eine Beſtimmung auf ſynthetiſchem Wege, die richtig angeſtellt ſehr genaue Reſultate gewährt. Auf analytiſchem Wege müſſen die Methoden abgeändert werden, gemäß der Stärke der Anziehung zwiſchen dem Metall und Sauerſtoff:

1) Manche Oxyde laſſen ihren Sauerſtoffgehalt in Gasgeſtalt durch die bloße Hitze austreiben, und ſich ſo reduciren. Hierbei muß man auf möglichen Waſſergehalt (da es Hydrate ſeyn könnten) Rückſicht nehmen, auch das übergegangene Gas in Rückſicht auf ſeine Reinheit unterſuchen. Zu erſterem Zweck wird zwiſchen dem Auffangcylinder und die kleine Retorte, in welcher ſich das Oxyd befindet, eine hinlänglich lange, mit geglühtem ſalzſauren Kalke gefüllte Röhre angebracht.

2) Manche Oxyde, die ſich durch bloße Hitze nicht reduciren laſſen, ſind jedoch durch Kohle leicht reducirbar. Um in dieſem Falle genaue Reſultate zu erhalten, müßte man eine ſehr gut ausgeglühte Kohle anwenden, und nicht bloß das kohlenſaure Gas über Queckſilber auffangen, ſondern auch das Waſſer, das ſich jedesmal dabei mit bildet, an ſalzſauren Kalk wie im vorigen Verſuche treten laſſen. Man müßte dann die rückſtändige Kohle genau beſtimmen, auch das gebildete Metallkorn auf einen möglichen Gehalt an Kohle unterſuchen, — eine ziemlich verwickelte Arbeit, die für die leichter reducirbaren Metalle durch die 3te Methode entbehrlich gemacht wird.

3) Von ſehr häufigem und höchſt nützlichem Gebrauch zur Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts der Metalloxyde (auch zur Ausmittlung, ob die Metalle in gewiſſe Verbindungen, wie z. B. die Metallcyanſalze, metalliſch oder oxydirt eingehen) iſt die Anwendung des Waſſerſtoffgaſes, des geſchwefelten Waſſerſtoffgaſes, und der Dünſte des Schwefelkohlenſtoffes.

Um dieſe Operationen gehörig zu leiten, kann man in mehreren Fällen Glaskugeln anwenden, die aus Barometer-Röhren geblaſen ſind, und an beiden Enden noch einen Anſatz von Röhren haben, durch welche man ſie vermittelſt elaſtiſchen Harzes *) luftdicht mit

*) Man vergl. z. B. den von Berzelius in der Unterſuchung der Nickelerze angewandten Apparat in Schw. J. N. F. II. 2. S. 156. Von unſchätzbarem Nutzen zur luftdichten Verbindung der einzelnen Theile ſolcher zuſammengeſetzten Glasapparate, ſind die von Berzelius glücklich erfundenen Verſchließungen mit elaſtiſchem Harz. Es iſt dazu weiter nichts nöthig, als aus einer Flaſche von elaſtiſchem Harze

dem Halſe anderer angemeſſener Glasgeräthſchaften verbinden kann. Mit beiden Enden verbindet man Glasröhren von hinreichender Länge, welche man mit geglühtem ſalzſauren Kalke füllt, die eine bringt man mit einer Blaſe in Verbindung, welche das bereits entwickelte Waſſerſtoffgas enthält, oder mit dem Apparate, aus welchem ſich dieſes erſt entwickelt; von der andern Röhre aus läßt man nöthigenfalls eine gekrümmte Röhre unter einen mit Queckſilber gefüllten Cylinder gehen. (ſ. die Erläuterung der Abbildung dieſes Apparats am Ende.) In die Glaskugel bringt man nun eine genau gewogene Menge des zu unterſuchenden Metalloxydes, über das man das Waſſerſtoffgas ſtreichen läßt, indem man die Einwirkung deſſelben darauf durch Erhitzung der Kugel durch eine untergeſtellte Weingeiſtlampe befördert. Um die Verdichtung des Waſſerdunſtes mehr zu befördern, muß man die Glasröhre mit dem ſalzſ. Kalke kalt halten. Man muß ſo lange Waſſerſtoffgas durchſtreichen laſſen, ſo lange ſich Feuchtigkeit abſetzt. Der ſalzſ. Kalk in der andern Röhre dient dazu, um das Hydrogengas von allem hygrometriſchen Waſſer zu befreien. Aus der Menge des von dem andern ſalzſauren Kalke verſchluckten Waſſers berechnet man den Sauerſtoff, deſſen Menge, wenn ſonſt nichts übergegan-

---

ein viereckiges Stück ſo auszuſchneiden, daß es um die Glasröhre gelegt, einen gut anſchließenden Cylinder bildet, wenn die friſchen Ränder des Vierecks an einander gelegt werden. Dieſe ſchließen dann ſo genau an einander an, daß die Verſchließung vollkommen luftdicht iſt. Zum Ueberfluß bindet man den Cylinder von elaſtiſchem Harze an ſeinen beiden Enden durch ſeidene Fäden um die Glasröhre feſt. Wie ſolche kleine Glasapparate nach dem vorhandenen Bedürfniſſe mannichfaltig abzuändern ſind, lehrt einen die Praxis allmählig von ſelbſt.

gen iſt, auch unmittelbar aus dem Unterſchiede des Gewichts des zurückgebliebenen Metalls und des angewandten Metalloxyds erkannt wird. Dieſe Methode iſt weniger leicht anwendbar, wenn das Waſſerſtoffgas einen Theil des Metalls mit verflüchtigt.

4) Wenn das Waſſerſtoffgas nicht im Stande iſt, das Metalloxyd zu reduciren; wie denn namentlich Zink-, Cerium-, Uran-, Titan-, Tantal-, Mangan-, Chrom-, Molybdän- und Wolframoxyd ſich nicht dadurch desoxydiren laſſen, ſo gelingt es doch, daſſelbe durch geſchwefeltes Waſſerſtoffgas zu zerſetzen, und in ein Schwefelmetall zu verwandeln. Man verfährt ganz auf dieſelbe Weiſe, wie unter Nro. 3. In dieſem Falle iſt es nun hinreichend, die Menge des Schwefelmetalls zu beſtimmen. Vorausgeſetzt nehmlich, daß die dadurch bewirkte Schwefelung des Metalls ſeiner Oxydationsſtufe proportional iſt, kann man die Menge des Sauerſtoffs ſelbſt nun leicht berechnen. Die Gewichtsmenge hat nehmlich in dem Verhältniſſe zugenommen, in welchem ein Antheil Schwefel mehr wiegt als ein Antheil Sauerſtoff, der durch dieſen vertrieben worden iſt. Die Menge des erhaltenen Schwefelmetalls heiße a, die des angewandten Oxyds b, die Differenz beider Gewichtsmengen d', die Differenz des Atoms des Sauerſtoffs = 100 und des Atoms Schwefel = 201, 16 = 101, 16 ſo hat man, um die Menge des Sauerſtoffs x in b zu beſtimmen, folgende allgemeine Proportion:

$$101,16 : 100 = a - b : x \text{ und alſo}$$

$$x = \frac{100\,(a - b)}{101,16.}$$

Man kann auch den Sauerſtoffgehalt dadurch beſtimmen, und ſich zugleich überzeugen, daß die erhaltene Schwefelung wirklich der Oxydationsſtufe des angewand-

ten Oxyds entſpreche, indem man die Menge des Schwefels des erhaltenen Schwefelmetalls auf eine der (279) angegebenen Methoden beſtimmt. So lernt man die Menge des Metalls, und damit auch die Menge des Sauerſtoffs kennen, mit welchem daſſelbe vorher im Oxyde verbunden war, welche, wenn die Schwefelung der Oxydation entſpricht, zur Menge des gefundenen Schwefels ſich verhalten muß wie 100 : 201, 16. Denſelben Schluß auf Proportionalität der Schwefelung und Oxydation kann man auch machen, wenn man das erhaltene Schwefelmetall mit Aezkalilauge digerirt, und die filtrirte Auflöſung auf den Zuſatz von Salzſäure keinen Schwefel fallen läßt, ſondern bloß geſchwefeltes Waſſerſtoffgas giebt. Denn in dieſem Falle kömmt auf jedes Atom Sauerſtoff, das ſich aus dem zerſetzten Waſſer mit dem Metalle verband, gerade ein Atom Schwefel, das ſich mit dem freiwerdenden Waſſerſtoffe zum geſchwefelten Waſſerſtoffe vereinigte *).

5) Es giebt Metalloxyde, in denen die Verbindung des Sauerſtoffs mit dem Metalle ſo innig iſt, daß ſie ſelbſt durch die Einwirkung des geſchwefelten Waſſerſtoffs nicht aufgehoben werden kann. In dieſem Falle kann man durch die Anwendung der Dämpfe des Schwefelkohlenſtoffs oft noch zu ſeinem Zwecke gelangen. In dieſem Falle muß das Oxyd in einer Porzellanröhre ſtark glühend gemacht, und nun die Dämpfe des Schwefelalkohols lange genug darüber geleitet werden, indem man an das eine Ende der Porzellanröhre eine Retorte

*) Herr Roſe hat ſehr ſinnreich dieſe verſchiedenen Methoden angewandt, um den Sauerſtoffgehalt im Titanoxyde (der Titanſäure, wie er es nennt) zu beſtimmen. De Titanio ejusque Connubiis cum Oxygenio et Sulphure. Kiliae, 1823. S. 38—41. und in Gilb. Annal. 1823 I. 67.

kittet, in welcher ſich der Schwefelkohlenſtoff befindet. Hiebei wirkt, unterſtützt durch die Glühehitze, die mächtige Verwandtſchaft des Kohlenſtoffs zum Sauerſtoff, vereinigt mit der des Schwefels zum Metall; das Oxyd wird in ein Schwefelmetall verwandelt, nach welchem, wie auf die unter 4 angegebene Weiſe, die Menge des Sauerſtoffs berechnet wird *).

6) Noch kann man durch Anwendung des allgemeinen Geſetzes, daß in den neutralen, oder wenigſtens auf derſelben Stufe reſpektiver Neutralität ſich befindenden Salzen, gleiche Mengen Säure dieſelben Mengen Sauerſtoff in den verſchiedenen Oxyden vorausſetzen und mit ſich verbunden halten (oder, wie man ſich ausdrückt, aus der Sättigungs-Capacität der Säuren), die Menge des Sauerſtoffs in den Metalloxyden, die die Rolle einer ſalzfähigen Baſe ſpielen, beſtimmen. Ein vorzüglich ſicheres Fundament zur Berechnung giebt das ſalzſaure Silber. Man löſt zu dem Ende das Oxyd, deſſen Sauerſtoffgehalt man beſtimmen will, in Salzſäure auf, raucht ab, löſt wieder in Waſſer auf, um alles Uebermaß von Säure zu entfernen, beſtimmt dann die Menge der mit dem Oxyde verbundenen Salzſäure durch Niederſchlagung mit ſalpeterſaurem Silber, und hierauf die Menge des Oxyds durch Anwendung eines paſſenden Fällungsmittels. So viel nun Sauerſtoff in der Menge Silberoxyd enthalten iſt, welche ſich mit jener gefundenen Menge von Säure zum ſalzſauren Silber verbindet, ſo viel Sauerſtoff iſt auch in der Menge des Oxyds vorhanden, das mit jener

---

*) So ließ ſich in Roſe's Verſuchen das Titanoxyd nicht durch geſchwefelten Waſſerſtoff, aber wohl durch die Dämpfe des Schwefelkohlenſtoffs in geſchwefeltes Metall verwandeln.

Menge Salzſäure verbunden war *). Auch andere Säuren, deren Sättigungscapacität genau bekannt iſt, und welche mit den zu unterſuchenden Oxyden beſtimmte Salze geben, ſind hierzu anwendbar. Die Kenntniß der Miſchung eines Metallſalzes führt auch dadurch unmittelbar zur Kenntniß des Sauerſtoffgehalts des Oxyds, daß man das für eine ſolche Säure in vielen andern Fällen als gültig gefundene Geſetz, daß nehmlich der Sauerſtoffgehalt der Säure in einem beſtimmten Verhältniſſe zum Sauerſtoffgehalte des Oxyds ſteht (das 2fache, 3fache, 4fache deſſelben beträgt), als allgemeingültig auch auf dieſen Fall anwendet **). Die nähere Beſtimmung, zu wie vielen Atomen (Antheilen) man die gefundene Menge Sauerſtoff in Anſchlag bringen will, wornach ſich dann auch die Verhältnißzahl des Metalls ſelbſt richtet, beruht nun noch auf Vergleichung der verſchiedenen Oxyde deſſelben Metalls unter einander, und mit den Oxyden anderer Metalle und dem Zuſammenhalten mit den Sauerſtoffantheilen der Säuren, mit welchen die Oxyde verſchiedene Arten von Salzen geben. Hierin iſt allerdings viel hypothetiſches, deſſen nähere Prüfung übrigens mehr in die Stöchyometrie als hieher gehört.

285. Hyperoxyde.

Manche Metalloxyde ſind mit einem Ueberſchuſſe von Sauerſtoff verbunden, den ſie leichter fahren laſſen,

*) Auf dieſe Weiſe beſtimmte z. B. Hiſinger die Menge des Sauerſtoffs im Cerium-Oxyd. Schw. XVII. S. 424.

**) So beſtimmte Hiſinger den Sauerſtoffgehalt des Cerium-Oxyduls aus der bekannten Miſchung des kohlenſauren Cerium-Oxyds nach dem Geſetze, daß in den kohlenſauren Salzen der Sauerſtoffgehalt der Kohlenſäure das doppelte iſt von dem Sauerſtoffgehalt der Oxyde.

und deſſen Beſtimmung der Zweck einer analytiſchen Operation ſeyn kann. Zu dieſem Behuf bringt man eine genau abgewogene kleine Quantität deſſelben, etwa 5 Gran, in ein kleines mit dem pneumatiſchen Queckſilberapparat verbundenes Glaskölbchen, nachdem man daſſelbe mit einer Auflöſung der doppelten Menge Kleeſäure in der zehnfachen Menge Waſſer übergoſſen hat, und erhitzt das Gemiſch erſt mäßig und dann bis zum Sieden. Die überſchüſſige Menge Sauerſtoff tritt an die Kleeſäure, und verwandelt dieſelbe in Kohlenſäure, die man in graduirten Röhren über Queckſilber auffängt, und durch Abſorption durch Kalkwaſſer mit Rückſicht auf Barometerſtand und Temperatur beſtimmt. Die ganze Volumen-Menge des abſorbirten kohlenſauren Gaſes mit 4 dividirt, giebt die Menge Sauerſtoff, die das Hyperoxyd abgeſetzt hat, und welche den überſchüſſigen Antheil deſſelben bildet, dem Volumen nach an (Döbereiner in Schw. J. N. R. II. 268).

286. Metalloxyde von großer Cohäſion.

Manche Metalloxyde kommen in der Natur von derſelben Härte und Feſtigkeit des Zuſammenhangs vor, wie die härteſten Steinarten. Säuren ſind dann nicht mächtig genug zu ihrem Aufſchließen, und ſie müſſen ganz auf dieſelbe Weiſe wie jene harten Steinarten, durch Schmelzen mit Aetzkali oder kohlenſäuerlichem Kali erſt zur Auflöſung in Säuren vorbereitet werden. Hiebei darf nicht außer Acht gelaſſen werden, daß die Alkalien durch ihre Einwirkung auf die Metalloxyde ein Beſtreben haben, ſie auf höhere Stufen von Oxydation zu bringen, gleichſam in Metallſäuren zu verwandeln, und daß alſo in manchen Fällen die behandelten Körper mit veränderter Oxydationsſtufe aus dem Verſuche hervorgehen.

287. Verbindungen der Metalloxyde unter einander und mit Erden.

Gewöhnlich kommen mehrere Metalloxyde mit einander und mit Erden verbunden in der Natur vor. Oefters ſind dieſe Oxyde und Erden, wenn ſie nur in kleinen Antheilen beigemiſcht ſind, als bloße zufällige Verunreinigungen zu betrachten, was ſich vorzüglich daraus ergiebt, daß daſſelbe Oxyd in andern Exemplaren ohne ſolche Beimiſchungen doch dieſelben weſentlichen phyſiſchen Eigenſchaften (der Kryſtalliſation, Textur, Härte u. ſ. w.) zeigt. Aber nicht ſelten ſind es wahre chemiſche Verbindungen nach beſtimmten Proportionen, und die Miſchung des ſo zuſammengeſetzten Körpers iſt ſchon vergleichbar mit der eines Salzes, indem das eine Oxyd (oder Oxyde) als mehr elektronegativ die Rolle einer Säure, das andere oder die andern als mehr elektropoſitiv die Rolle von Baſen übernehmen. Auf einen ſehr wichtigen Umſtand in dieſer Hinſicht hat vorzüglich Berzelius aufmerkſam gemacht, daß nehmlich ein zur Klaſſe der Metalloxyde gehöriger Körper, wenn er auch nur ein einzelnes Metall als Beſtandtheil enthält, doch als eine ſolche Zuſammenſetzung betrachtet werden kann, und den Geſetzen der Proportionenlehre gemäß als eine ſolche berechnet werden muß, ſofern nehmlich ein und daſſelbe Metall verſchiedener Oxydationsſtufen fähig iſt, und der als ein einfaches Oxyd ſich darſtellende Körper in der That eine Verbindung zweier Oxyde deſſelben Metalls nach beſtimmten Proportionen iſt, von denen das eine als der mehr baſiſche, das andere als der mehr acide Körper zu betrachten iſt (hieher gehören namentlich gewiſſe Eiſenoxyde, vielleicht auch gewiſſe Titanverbindungen, wie der Oiſanit). Uebrigens geſchieht die Zerlegung dieſer mehrfachen Oxyde ganz auf dieſelbe Weiſe wie die der Erd- und Steinarten — der härteren und

feſtern durch Schmelzen mit Aetzkali oder kohlenſäuerli- chem Natron — der weichern durch unmittelbare Behandlung mit Säuren, und Abtrennung der einzelnen Oxyde von einander durch ihre angemeſſenen Fällungsmittel im reinen oder in einem verbundenen Zuſtande, deſſen Miſchung ſonſt ſchon bekannt iſt.

288. Metalloxyd-Hydrate.

Eine merkwürdige, in der Natur zwar ſelten vorkommende, häufig aber durch die Kunſt dargeſtellte Verbindung iſt die der Metalloxyde mit dem Waſſer. Dieſe Metalloxyd-Hydrate ſtimmen in allen ihren äußern Eigenſchaften ſchon mehr mit den Metallſalzen überein. Das Waſſer iſt mit dem Oxyde in beſtimmter Proportion verbunden, und beſtimmt weſentlich durch ſein Daſeyn die phyſiſchen Eigenſchaften der Subſtanz, die Kryſtalliſation, Farbe, Durchſichtigkeit u. ſ. w. Man erkennt ſie durch die merkliche Veränderung der Eigenſchaften des Körpers durch eine Hitze, welche die Siedhitze des Waſſers nicht überſteigt. Man beſtimmt die Menge des Waſſers durch Erhitzung der Subſtanz in Glasröhren vermittelſt der Weingeiſtlampe. Bei Metalloxydulhydraten darf man den Umſtand nicht außer Acht laſſen, daß der von der Verjagung des Waſſers abhängige Gewichtsverluſt durch Anziehung von Sauerſtoff in etwas ausgeglichen werden kann, indem das Oxydul in Oxyd übergeht.

289. Metallſalze.

Im weiteſten Sinne rechnen wir zu den Metallſalzen alle diejenigen Subſtanzen, in welchen ein oxydirter metalliſcher Körper als Säure oder als Baſe mit einem andern metalliſchen oder nicht metalliſchen oxydirten Körper, der ſeinerſeits als Baſe oder Säure gegenüber-

ſteht, nach beſtimmten Proportionen verbunden iſt, wie ſie der Salzbildung zum Grunde liegen. Die metalliſche Subſtanz (oder Subſtanzen) muß der Menge nach oder wenigſtens der Intenſität nach vorherrſchend ſeyn. Metalliſche Salze im engern Sinne ſind dann diejenigen Verbindungen, welche neben dieſem allgemeinen Karakter noch merkliche Auflöslichkeit im Waſſer und Geſchmack beſitzen. Die Verbindungen der Oxyde unter einander, ſo wie mit dem Waſſer (die Hydrate), machen den Uebergang zu den eigentlichen Metallſalzen, die ſich von ihnen nur dadurch unterſcheiden, daß der elektronegative Beſtandtheil eine wirkliche Säure iſt. Von ſolchen Säuren hat man bis jetzt in den metalliſchen Salzen folgende in der Natur gefunden:

1) Von eigentlich metalliſchen Säuren: die Arſeniksäure, Molybdänſäure, Chromſäure, Wolfram- (Scheel-) Säure, Titanſäure, Tantalſäure.

2) Von ſonſtigen Säuren: die Schwefelſäure, Phosphorſäure, Kleeſäure und Kohlenſäure.

a. Die im Waſſer relativ unauflöslichen und geſchmackloſen metalliſchen Salze karakteriſiren ſich im allgemeinen durch ihre größere Cohäſion, und verhalten ſich im Weſentlichen vor dem Löthrohre wie die Metalloxyde, ſo wie auch ihre metalliſche Natur an denſelben Merkmalen erkannt wird. Für ihre Zerlegung gelten im allgemeinen alle die Regeln, welche bereits im erſten Bande (S. 498 fg.) für die aciden Verbindungen der Erden und Alkalien aufgeſtellt worden ſind. Entweder ſind ſie in Säuren, namentlich in der Salzſäure oder Salpeterſäure auflöslich, in dieſem Falle wird dann aus ihrer Auflöſung das Oxyd durch ein angemeſſenes Fäl-

lungsmittel niedergeſchlagen, und die Säure dann ferner beſtimmt, entweder dadurch, daß man ſie in einer neuen Verbindung darſtellt, nach welcher ſie berechnet wird, oder nach Verjagung der Säure, in welcher ſie aufgelöſt war und des Ammoniaks, das zur Niederſchlagung des Oxyds gebraucht wurde, als eine fixe Säure darſtellt. Die Kohlenſäure und das Waſſer werden durch Hitze ausgetrieben. Iſt das Metallſalz ſelbſt in Säuren nicht auflöslich, ſo wird die Zerlegung durch Schmelzen mit kohlenſäuerlichem Kali unternommen, deſſen alkaliſcher Beſtandtheil mit allen Säuren eine auflösliche Verbindung giebt, während das Oxyd unaufgelöſt bleibt. Die nähere Natur der Säure wird an ihren eigenthümlichen Merkmalen erkannt. Von den nicht metalliſchen Säuren ſind dieſe am gehörigen Orte ſchon angegeben worden, von den metalliſchen wird bei jedem beſondern Metalle die Rede ſeyn.

b) Die im Waſſer auflöslichen Metallſalze ſind durch ihre Auflöslichkeit im Waſſer, ihren Geſchmack und das ſchon oben (§. 271) angegebene Verhalten ihrer Auflöſungen gegen gewiſſe Reagentien erkennbar. Ihr Geſchmack iſt für gewiſſe Metalle ſehr karakteriſtiſch. Ihre Zerlegung geſchieht ganz auf dieſelbe Weiſe, wie die der nicht metalliſchen Salze, nur mit der Abänderung, daß bei vielen derſelben auch ihr metalliſcher Antheil in metalliſchem Zuſtande durch ein paſſendes Metall, und durch Schwefelwaſſerſtoff als Schwefelmetall abgeſchieden werden kann, eine Zerlegungsart, die bei den nicht metalliſchen Salzen nicht anwendbar iſt.

Eine beſondere Rückſicht verdient noch die auch hier vorkommende Verbindung von Metalloxyd-Hydraten mit eigentlichen Metallſalzen, die darum überſehen werden könnte, weil der Waſſergehalt als bloßes Kryſtalliſa=

tionswaſſer angenommen werden könnte. Die Gründe für die Entſcheidung hierüber werden am beſten bei den einzelnen Beiſpielen ſich entwickeln laſſen.

290. Aufzählung und Klaſſifikation der einzelnen Metalle.

Sofern wir von den eigentlichen Metallen die Erdmetalle und Alkalimetalle ausſchließen, die den Analytiker zunächſt nur in ihrem oxydirten Zuſtande intereſſiren, und in dem erſten Kapitel unter den Stein- und Erdarten betrachtet worden ſind, und welche einige Chemiker auch unter dem Namen der leichten Metalle zuſammenfaſſen, bleiben für unſere Betrachtung hier nur übrig die ſogenannten ſchweren Metalle, von welchen bis jetzt 28 in der Natur entdeckt worden ſind, und welche nach ihrem ſpecifiſchen Gewichte geordnet, ſo weit es bis jetzt bekannt geworden iſt, ſo auf einander folgen: Platin, Gold, Iridium, Scheel oder Wolfram, Queckſilber, Palladium, Blei, Rhodium, Silber, Wismuth, Kobalt, Uran, Kupfer, Cadmium, Arſenik, Nickel, Eiſen, Molybdän, Zinn, Zink, Mangan, Antimon, Tellur. Unbekannt bis jetzt iſt das ſpecifiſche Gewicht des Osmium, Titan, Chrom, Cerium und Tantal.

Nach verſchiedenen Geſichtspunkten laſſen ſich die Metalle unter folgende Abtheilungen bringen:

Sie ſind nehmlich a. unedle, nicht für ſich reducirbare, und dieſe ſind:

α. ſpröde (ſogenannte Halbmetalle) und zwar

aa. ſchwierig ſchmelzbare: Cerium oder Cerer *);

---

*) Von einigen Chemikern, wie z. B. Gmelin, noch zu den Erdmetallen gerechnet.

Titan, Tantal, Wolfram, Molybdän, Chrom, Uran, Mangan und Kobalt.

bb. Leicht ſchmelz= oder verdampfbare: Arſenik, Antimon, Tellur und Wismuth.

β. Dehnbare (Ganzmetalle): Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eiſen, Nickel und Kupfer.

b. Edle, für ſich reducirbare Metalle: Queckſilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

Nach ihrer verſchiedenen Verwandtſchaft zum Sauerſtoff hat Thenard ſämmtliche Metalle, die Erd= und Alkali=Metalle mit eingeſchloſſen, unter 6 Hauptabtheilungen gebracht:

Zur erſten Abtheilung zählt er die bis jetzt noch nicht reducirten Erdmetalle *), und zur zweiten die Alkalimetalle, welche die Eigenſchaft beſitzen, den Sauerſtoff auch in der höchſten Temperatur anzuziehen, und bei gewöhnlicher Temperatur das Waſſer zu zerſetzen; die 4 übrigen Abtheilungen begreifen die Metalle im engern Sinne: und zwar die dritte diejenigen, welche wie die der 2 erſten Abtheilungen die Eigenſchaft beſitzen, den Sauerſtoff in der höchſten Temperatur zu verſchlucken, aber das Waſſer nur in der Rothglühehitze zerſetzen, nehmlich 5: das Mangan, das Zink, das Eiſen, das Zinn, und das Cadmium; die vierte diejenigen, welche gleichfalls den Sauerſtoff in den höchſten Temperaturgraden verſchlucken, aber das Waſſer auch nicht in der Rothglühehitze zu zerſetzen im Stande ſind, ſie begreift

*) Eine Abtheilung, die nach den neueſten gelungenen Verſuchen von Berzelius über die Reduction der Kieſelerde, Zirkonerde ganz wegfallen würde.

15, nehmlich: das Arſenik, das Molybdän, das Chrom, das Wolfram, das Tantal *), Antimon, Uran, Cerium, Kobalt, Titan *), Wismuth, Kupfer, Nickel und Blei (von welchen jedoch einige zur vorigen Abtheilung gehören möchten); die fünfte diejenigen, welche den Sauerſtoff nur bei einem gewiſſen Temperaturgrade verſchlucken, das Waſſer aber nicht zerſetzen können, deren Oxyde ſich alſo bei einer gewiſſen Temperatur reduciren laſſen: Queckſilber, und Osmium; die ſechſte endlich diejenigen, welche bei keiner Temperatur weder das Sauerſtoffgas verſchlucken, noch das Waſſer zerſetzen können, und deren Oxyde ſich noch unterhalb der Rothglühehitze reduciren laſſen: Silber, Palladium, Rhodium, Platin und Iridium.

Nach ihrer verſchiedenen Fähigkeit durch die Verbindung mit dem Sauerſtoff Säuren oder Baſen zu bilden, hat Berzelius ſämmtliche Metalle unter zwei Hauptfächer gebracht:

1) Elektronegative (Säuren bildende): Arſenik, Molybdän, Chrom, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Osmium (und von den Erdmetallen noch das Silicium).

2) Elektropoſitive (Baſen bildende): Iridium, Platin, Gold, Rhodium, Palladium, Queckſilber, Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Nickel, Kobalt, Uran, Eiſen, Cadmium, Zink, Mangan, Cerium (und alle Erd- und Alkali-Metalle).

In der Ordnung, in welcher hier die einzelnen Metalle abgehandelt werden ſollen, werde ich das neuſte

*) Das Tantal und Titan möchten wohl in die dritte Abtheilung zu bringen ſeyn.

Werneriſche Syſtem befolgen, nur daß ich an das Ende die fünf Metalle, welche in dem rohen Platin vorkommen, ſtellen werde, da ſie aus einem gemeinſchaftlichen analytiſchen Geſichtspunkte zu betrachten ſind, und dem Analytiker faſt nur in dieſer Gemeinſchaft vorkommen.

Was die Methode der Abhandlung der einzelnen Metalle ſelbſt betrifft, ſo werde ich erſtlich die karakteriſtiſchen phyſiſchen Eigenſchaften und chemiſchen Verhältniſſe, an welchen jedes Metall vorzüglich erkannt und von andern unterſchieden wird, in einer beſtimmten gleichförmigen Ordnung aufzählen, demnächſt das Verfahren [illegible], die Menge deſſelben genau zu beſtimmen, wobei ich auf etwaige Beimiſchungen vorläufig nicht Rückſicht nehme, demnächſt diejenigen Verbindungen mit andern Subſtanzen berückſichtigen, welche für den Analytiker vorzügliche Schwierigkeiten darbieten, und beſondere Methoden veranlaßt haben, eine kurze Ueberſicht der Körper hinzufügen, in welchen das Metall den herrſchenden Beſtandtheil ausmacht, mit ſteter Rückſicht auf die Analyſe derſelben, auch, wo es zur noch weitern Erläuterung dienen kann, einige Muſteranalyſen mittheilen, endlich etwaige merkwürdige künſtliche Verbindungen aus dem analytiſchen Standpunkte betrachten.

B. Einzelne Metalle.

I. Gold. (Aurum A.)

291. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe des Goldes.

Eigenthümlich gelb (goldgelb), ſtark glänzend, im feinſten Pulver braun, in den dünnſten Blättchen mit bläulich grüner Farbe durchſcheinend. Weich, weicher als das Silber, im höchſten Grade dehnbar, geſchmolzen

von 19,2 — gehämmert von 19,3 bis 19,4 ſpec. Gewicht (bis 19,65 Berz.) Schmelzbar bei 32° Wedgw. und nur in den höchſten Hitzgraden des Neumanniſchen Apparats und der ſtärkſten Brennſpiegel und Brenngläſer ſich verflüchtigend *).

Es läßt ſich durch Hitze nicht oxydiren **). Es ſcheint zwei Oxydationsſtufen zu haben, die des Goldoxyduls (o. aurosum) von grüner Farbe aus 96,13 A. und 3,87 O. beſtehend, und des Goldoxyds (o. auricum) von bräunlich ſchwarzer Farbe, mit Waſſer verbunden an der Luft getrocknet ein kaſtanienbraunes Hydrat bildend.

Nach den genaueſten Verſuchen von Berzelius und beſtätigt durch Javal, nehmen 100 A. 12,077 O. auf, um Goldoxyd zu bilden.

Es iſt nicht unwahrſcheinlich, daß zwiſchen dieſen beiden Stufen ein Mitteloxyd von Purpurfarbe exiſtirt, das dem Goldpurpur des Caſſius zum Grunde liegt.

Vor dem Löthrohre reducirt ſich das Goldoxyd, und läßt ſich mit dem Borax und Phosphorſalze zu keiner klaren Perle ſchmelzen.

Nur die Salpeterſalzſäure (die mit Chromſäure verſetzte Salzſäure), und die oxydirten Salzſäuren ſind im Stande, das metalliſche Gold anzugreifen und aufzulöſen. Die Auflöſungen ſind gelb oder röthlichgelb (wie die des neutralen ſalzſ. Goldoxyds) gefärbt, und enthalten das Oxyd.

---

*) Gilb. Ann. N. F. XXV. S. 21. 51.

**) Im Brennraume der ſtärkſten Brennſpiegel hat man auf der Oberfläche des Goldes ein Häutchen von dunkelviolettbrauner Farbe ſich bilden ſehen — ohne Zweifel durch bloße Veränderung der Aggregation der Theilchen. Gilb. a. a. O. S. 51.

Nach Pelletier geht das Goldoxyd eigentlich nur mit der Salzſäure eine Verbindung zu einem Salze ein — dagegen verhält es ſich gegen die Laugenſalze wie eine Säure, und man kann dieſe Verbindungen Aurate nennen.

Die Auflöſung in Königswaſſer enthält das Gold als ſalzſaures Goldoxyd — ſie ſchmeckt ſcharf und bitter, färbt die Haut purpurroth,

1) läßt durch Zuſatz von ſalzſaurer Zinnoxydul-Auflöſung ein ſchön dunkelpurpurrothes Pulver fallen (Goldoxydul oder vielleicht intermediäres Goldoxyd, mit Zinnoxyd verbunden), wird auch bei 40000facher Verdünnung des darin enthaltenen ſalzſauren Goldſalzes noch ſchwach bräunlichroth gefärbt;

2) wird durch reines Kali, das nicht in hinlänglicher Menge zur völligen Sättigung der Salzſäure hinzugefügt wird, erſt geröthet, (in neutrales ſalzſ. Gold verwandelt) und läßt nach mehreren Stunden, beim Erhitzen ſchneller, einen röthlichgelben, voluminöſen, flockigen Niederſchlag von Goldoxydhydrat, dem ſalzſ. Goldoxyd und ſalzſ. Kali innig beigemiſcht, fallen;

3) überſchüſſig zugeſetztes Kali bewirkt anfangs Verdunkelung der Farbe, dann ſchnelle Entfärbung ins blaß gelblichgrüne, beſonders in der Hitze; zu gleicher Zeit fällt ſchwarzes kalihaltiges Goldoxyd nieder, jedoch nur 0,1 des aufgelöſt geweſenen Goldoxyds, die überſchüſſige Auflöſung enthält ſalzſaures Kali und ſalzſ. Goldoxyd als Doppelſalz, daher dann auch, wenn man zu einer neutralen ſalzſ. Goldoxydauflöſung vorher hinlänglich viel ſalzſ. Kali geſetzt hat, derſelbe durch Kali nicht weiter gefällt wird. Daſſelbe gilt auch für das Natron.

4) reines Ammoniak ſchlägt ein röthlichgelbes, beim Trocknen dunkler werdendes, in der Hitze mit heftigem Knalle detonirendes Pulver (Knallgold) nieder;

5) durch ſchwefelſaures Eiſenoxydul (auch andere Eiſenoxydulſalze) wird das Gold metalliſch, und zwar zum Theil als röthlichbraunes Pulver, zum Theil als auf der Oberfläche metalliſch goldgelb glänzende Goldhaut ausgeſchieden, (das ſo zart ſich abſcheidende Gold ertheilt der Flüſſigkeit bei durchfallendem Lichte eine blaue, bei auffallendem eine braune Farbe;)

6) wird durch eiſenblauſaures Kali nicht gefällt (aber die Farbe wird bald ins Grünblaue, das an Intenſität zunimmt, verändert, ohne Zweifel durch die Reduction des Goldoxyds vermittelſt des Eiſenoxyduls;

7) durch Hydrothionſäure und hydrothionſ. Ammoniak dunkelbraun gefällt, und bei 2000facher Verdünnung eben noch bräunlich gefärbt;

8) durch Galläpfeltinctur (ſ. I. Bd. S. 138.).

9) durch Kleeſäure und kleeſaures Kali gleichfalls zum dunkel rothbraunen Gold reducirt. —

Das ſalzſaure Gold aus der Auflöſung in Königswaſſer durch Abdampfen dargeſtellt, bildet hellgelbe 4ſeitige Säulen und abgeſtumpfte Octaëder von ſaurem ſalzſ. Goldoxyd, die an der Luft zerfließen, und im Weingeiſt und Aether leicht auflöslich ſind.

292. Quantitative Beſtimmung des Goldes.

Im allgemeinen iſt die ſicherſte Methode, die Menge des Goldes zu beſtimmen, daſſelbe in Königswaſſer aufzulöſen, die Auflöſung durch Abdampfen von überſchüſſiger Säure zu befreien, dann mit dem 4fachen Gewichte Waſſer zu verdünnen, und durch ſchwefelſaure

Eiſenoxydulauflöſung metalliſch niederzuſchlagen. Man muß dem Golde Zeit laſſen, ſich abzuſcheiden, es auf dem Filter gehörig ausſüßen, etwa noch mit etwas Salzſäure ausziehen, um Eiſenoxyd, das ſich mit ausgeſchieden haben könnte, auszuziehen, und dann im Porcellantiegel oder Kohlentiegel ſcharf glühen, wo das feine Pulver bei hinlänglicher Hitze zum Goldkorne geſchmolzen werden kann. Man kann auch nach Pelletier das Gold aus ſeiner ſo viel möglich neutralen Auflöſung durch kleeſaures Kali, Natron oder Ammoniak metalliſch herſtellen. Nach einer Stunde iſt alles Gold metalliſch ausgeſchieden.

Wenn das Gold nur mit ſolchen Metallen verbunden iſt, die ſich in Salpeterſäure oder Salzſäure leicht und vollkommen auflöſen, ſo verdient jedoch die in dem folgenden §. näher zu beſchreibende Methode den Vorzug, um die Menge des Goldes zu beſtimmen.

293. Scheidung des Goldes vom Silber. Scheidung durch die Quart. Sonſtige Zerlegungen.

Das Gold kömmt ſowohl in der Natur mit Silber verbunden, als auch häufig auf dieſe Art in künſtlichen Legirungen vor, und ſeine Trennung vom Silber iſt eine Hauptaufgabe der analytiſchen Chemie. Die bläſſere Farbe des Goldes deutet am ſicherſten auf dieſe Beimiſchung; 2 pCt. Silber verändern die goldgelbe Farbe ſchon in das Meſſinggelbe (meſſinggelbes gediegenes Gold). Das ſogenannte Elektrum der Alten, in welchem gegen 64 pCt. Gold ſich nur 36 Silber befinden, hat ſchon eine lichte meſſinggelbe in das ſilberweiße fallende Farbe. Zwei Theile Silber gegen einen Theil Gold bringen ſchon ein ganz ſilberweißes Metallgemiſch hervor. Das Gold

hat die Eigenſchaft, das Silber gegen die Einwirkung der Salpeterſäure zu ſchützen, ſo lange dieſes nicht ein bedeutendes Uebergewicht gegen das Gold hat. So fand in Klaproth's Analyſe des natürlichen Elektrums *) kein Angriff der Salpeterſäure auch in der Hitze ſtatt. Als nun das Elektrum mit gleichen Theilen Silber durch Schmelzen verbunden wurde, fand zwar ein Angriff der Salpeterſäure in der Digeſtionshitze ſtatt, es ward aber gerade nur ſo **viel Silber** aufgelöſt, als hinzugeſetzt worden war.

1) **Scheidung durch die Quart.** Das Verhältniß des Silbers zum Golde, um durch Salpeterſäure von demſelben getrennt werden zu können, muß wenigſtens 3 gegen 1 betragen. Daher hat dieſe Scheidungsart den Namen der Scheidung durch die Quart oder der Quartirung erhalten. Um zu beſtimmen, wie viel man noch Silber zu der zu zerlegenden natürlichen oder künſtlichen Legirung hinzuzufügen habe, bedient man ſich der Probiernadeln, die aus genau bekannten Verhältniſſen von Gold und Silber verfertigt ſind, und deren Strich auf dem Probierſtein man mit dem Striche der Legirung vergleicht. (Von den gemiſchten Legirungen aus Gold, Silber und Kupfer wird unten die Rede ſeyn). Die nöthigenfalls mit der an oben bemerktem Verhältniſſe noch fehlenden Menge von Silber zuſammengeſchmolzene Probe wird zum dünnſten Bleche von etwa $\frac{1}{6}$ Linie geſchlagen, und zum kleinen Röllchen zuſammengerollt. Dieſes Röllchen trägt man in Scheidewaſſer, das ſich in einem birnförmigen Kolben oder Digerirglaſe befindet; das erſtemal nimmt man nicht zu ſtarkes Scheidewaſſer, damit der Angriff nicht zu heftig geſchehe und das Gold wo möglich mit einiger

*) Beiträge IV. 3.

Cohäſion in der Geſtalt des Röllchens zurückbleibe. Hiezu dient eine von dem kleinſten Rückhalte von Salzſäure und Schwefelſäure, ſo wie von ſalpetriger Säure, da dieſe wenigſtens einen kleinern Theil Gold aufzulöſen vermag, befreite Säure, von etwa 1200 ſpec. Gew., von der man etwa das anderthalbmalige Gewicht der Probe nimmt, und die Einwirkung durch die Hitze unterſtützt *). Nachdem die Säure etwa 22 Minuten lang damit gekocht hat, (wenn nehmlich die zu unterſuchende Quantität nicht über ein Quentchen beträgt), gießt man ſie ab, und erſetzt ſie durch die Hälfte einer ſtärkern Säure von etwa 1250 ſpec. Gewichte (von 30° nach Baumé), die man 10 Minuten lang kochen läßt, und zum Ueberfluſſe kann man auch zum drittenmal noch welche hinzufügen, wobei man darauf achtet, ob bei der Erhitzung noch rothe Dämpfe ſich entwickeln — es kann zwar alsdann noch eine Luftblaſenentwickelung ſtatt finden, die aber vom bloßen Kochen der Salpeterſäure abhängt, was ſogleich aufhört, wenn man das Feuer wegnimmt. Das zurückbleibende Röllchen wäſcht man dann mit deſtillirtem Waſſer zu wiederholten Malen in der Siedhitze, ſo lange als dieſes von einem ſalzſ. Salze auch nur opaliſirend wird, aus, füllt hierauf den Kolben mit deſtillirtem Waſſer an, und ſtürzt ſeinen Hals in einem kleinen irdenen Schmelztiegel um, wodurch das Röllchen herabſinkt, ohne zu zerbrechen. Zuletzt hebt man den Hals des Kolben geſchickt in die Höhe, gießt das Waſſer aus dem Schmelztiegel, ſtellt ihn auf heiße Aſche, um die meiſte Feuchtigkeit zu ver-

*) Unbegreiflich iſt es, wie Thenard eine Probe, die aus einem halben Gramm der Goldlegirung mit einem Gramm Silber zuſammengeſchmolzen worden iſt, mit 70 — 72 Grammen! reiner Salpeterſäure von 22° des Baumé'ſchen Aräometers übergoſſen haben will.

jagen, läßt ihn unter der Muffel rothglühen, wobei das vorher ſchwarz und ohne Glanz erſcheinende Röllchen eine goldgelbe Farbe erhält, und wiegt es ſorgfältig. So kennt man das Gewicht des Goldes, und das Silber wird aus der ſalpeterſauren Auflöſung, womit die Abwaſchflüſſigkeiten verbunden worden ſind, durch Kochſalz niedergeſchlagen, und nach der Menge des erhaltenen ſalzſauren Silbers berechnet.

Iſt die Legirung zugleich mit Kupfer verſetzt, ſo muß dieſes durch Blei vorher abgetrieben werden. (S. unten, beim Silber.

2) Man kann auch die Scheidung des Silbers von dem Gold durch Auflöſung der Legirung in Königswaſſer bewirken, wobei ſich das Gold auflöſt, und das Silber als ſalzſ. S. unaufgelöſt zurückbleibt, das man durch Filtration trennt. So zerlegte Lampadius das meſſinggelbe Gold von Eule in Böhmen. Bei der Analyſe des Elektrums fand jedoch Klaproth, daß eine aus gleichen Theilen Salzſäure und Salpeterſäure gemiſchte Säure ohne Wirkung darauf war.

Die Scheidungen und Reinigungen des Goldes im Großen, wie durch Cementirung und Schwefelantimon gehören nicht hieher.

294. Sonſtige Verbindungen des Goldes.

Außer mit dem Silber hat man bis jetzt das Gold nur noch mit dem Tellur als natürliche Legirung gefunden, wovon beim Tellur gehandelt werden ſoll. Daß das durch metallurgiſche Operationen gewonnene Gold Beimiſchungen hat, mag von den mit den Golderzen zuſammen brechenden Erzen herrühren, die zugleich mit ausgeſchmolzen werden. Lampadius will indeſſen in dem meſſinggelben Golde wirklich einen kleinen Hinterhalt von Eiſen gefunden haben, der durch das Digeriren mit

dem 6fachen Gewichte ſtarker Salzſäure 6 Stunden hindurch bei 60° R. ausgezogen wurde. — Kupfer möchte wohl ſchwerlich, wie Lampadius anräth, durch ſtarke Salpeterſäure ſich vom Golde trennen laſſen, und eben ſo wenig das Blei, ſobald ſie nur einen geringen Antheil betragen — aus denſelben Gründen, warum das Silber, das ſonſt ſo leicht von der Salpeterſäure aufgelöſt wird, unter dieſen Umſtänden ihrer Einwirkung widerſteht. Man wird alſo beſſer thun, die Legirung in Salpeterſalzſäure aufzulöſen, das Gold durch ſchwefelſ. Eiſenoxydul niederzuſchlagen, und dann das Kupfer oder Blei auf die an ſeinem Orte näher anzugebende Weiſe abzuſcheiden. Auch würde hier das Abtreiben mit Blei anwendbar ſeyn.

Vergl. vorzüglich von neuen genauen Arbeiten:

Beiträge zur Geſchichte des Goldes, von J. Pelletier, in Schw. J. N. F. 1. 305.

Und F. Faval über einige Verbindungen des Goldes. In Tromsd. N. J. VI. 2. 285.

II. Silber.

295. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Vollkommen weiß, ſtark metalliſch glänzend, härter als Gold, elaſtiſch, ſehr dehnbar, von hackigem Bruch, das geſchmolzene von 10,474, das gehämmerte von 10,510 ſpec. Gewicht, bei 28° Wedgw. ſchmelzbar, im Fluſſe einen ſtärkern Glanz zeigend, in den höchſten Graden der Hitze durch Brennſpiegel und das Knallgasgebläſe aufwallend und ſich unter weißen Dämpfen verflüchtigend.

Es oxydirt ſich bei keinem Grade der Temperatur

weder in trockener noch feuchter Luft *), kann aber ſchon in der gewöhnlichen Temperatur durch Salpeterſäure in der Siedhitze durch Vitriolöl oxydirt werden.

Bildet nur ein beſtimmtes Oxyd (denn Faradays Suboxyd und Ritters Hyperoxyd verdienen noch genauere Prüfung), das ein braunes Pulver darſtellt, in der Glühehitze auch durch Einwirkung des Lichts ſich zu Silber reducirend — vor dem Löthrohre mit dem Borax zum Theil zum Silberkorne ſich reducirend, zum Theil ſich auflöſend, und ein Glas in der äußern Flamme gebend, das bei der Abkühlung nach der ungleichen Quantität des aufgelöſten Silbers milchweiß oder opalfarben iſt, mit dem Phosphorſalz im Oxydationsfeuer ein gelbliches Glas gebend, das gegen den Tag gehalten gelblich, gegen Feuer röthlich leuchtet (Berz.).

Das eigentliche Auflöſungsmittel des Silbers iſt die Salpeterſäure, welche auch in ſehr verdünntem Zuſtande bei gewöhnlicher Temperatur daſſelbe unter Entbindung von Salpetergas auflöſt. — Die ſalpeterſaure Silberauflöſung iſt farbenlos, färbt die Haut und andere organiſche Stoffe ſchwarz, und ſchießt beim Abdampfen und Abkühlen zu waſſerhellen 4 und 6ſeitigen, luftbeſtändigen Tafeln an, welche bitter, metalliſch ſchmecken, ätzend wirken, leicht ſchmelzbar ſind,

*) Vor dem Knallgasgebläſe ſcheint es mit grünlicher Flamme zu verbrennen, und ſetzt an das darüber gehaltene Glas ein braunes Pulver ab; eben ſo ſcheint Blattſilber, welches die Kette der Voltaiſchen Säule ſchließt, mit grünlicher Flamme zu verbrennen — und ein Streifen von Blattſilber oder ein feiner Silberdrath, durch welchen man den Schlag einer ſtarken Batterie gehen läßt, verwandelt ſich in ein bräunlich grünes Pulver — ob aber hier wahre Anziehung von Sauerſtoff ſtatt findet, iſt noch unentſchieden.

wo ſie beim Erkalten zu einer weißen ſtrahlig=faſerigen Maſſe (weißer Höllenſtein) geſtehen:

1) durch alle nachfolgenden Metalle wird das Silber metalliſch ausgeſchieden;

2) durch die ätzenden fixen Laugenſalze wird die Auflöſung grünlich=braun gefällt (Silberoxydhydrat?);

3) durch etwas Ammoniak wenig getrübt, durch mehr wieder aufgehellt;

4) durch die kohlenſauren Alkalien weiß;

5) durch die phosphorſauren Alkalien gelb, auch noch bei 10000facher Verdünnung;

6) durch die Salzſäure und ſalzſauren Alkalien weiß, im concentrirten Zuſtand dickkäſig — auf Zuſatz von Ammoniak wieder verſchwindend, bei 120000facher Verdünnung noch opaliſirend und am Tageslichte eine violett röthliche Farbe annehmend;

6) a. durch Eiſen=Oxydulſalze in der Kälte metalliſch ausgeſchieden (durch Wärme löſt ſich das Silber wieder auf);

7) durch eiſenblauſaures Kali weiß, flockigt, bis zu 10000facher Verdünnung noch ſchwach getrübt;

8) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Laugenſalze bräunlich=ſchwarz als Schwefelſilber, bei 20000facher Verdünnung noch merklich bräunlich gefärbt;

9) durch Galläpfeltinctur gelbbraun, durch Hülfe der Wärme zum grauen Metall=Pulver reducirt, bei 1000facher Verdünnung nicht mehr merklich;

10) durch arſenikſaure Alkalien rothbraun. Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul ſchlägt in der gewöhnlichen Temperatur das Silber metalliſch nieder.

Das ſchwefelſaure Silber, durch Kochen der Silberfeile in Vitriolöl unter Entwicklung von ſchwefliger Säure oder durch Auflöſung des Oxyds, oder koh=

lenſ. Oxyds in verdünnter Schwefelſäure erhalten, fordert 88 Theile kochendes Waſſer zu ſeiner Auflöſung, kryſtalliſirt größtentheils daraus beim Erkalten in farbloſen Nadeln. Jene Auflöſung, ſo wie die Auflöſung des eſſigſ. Silbers, verhält ſich gegen Reagentien wie die Auflöſung des ſalpeterſauren Silbers.

Sämmtliche Silberſalze geben vor dem Löthrohre auf der Kohle ein Silberkorn. Auch werden ſo ſämmtliche mehr oder weniger leicht vom Anty=Ammoniak aufgelöſt. Das Silberoxyd ſcheidet das Kupferoxyd, Eiſenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd aus der ſalpeterſ. Auflöſung ab.

296. Quantitative Beſtimmung.

1) Die beſte Methode iſt das Silber, das man zuvor in Salpeterſäure aufgelöſt hat, durch Salzſäure oder ſalzſ. Kali oder Natron auszuſcheiden. Nur wenn Queckſilberoxydul zugleich in der Auflöſung iſt, wäre dieſe Methode nicht anwendbar. Um das Niederfallen des etwa zugleich vorhandenen Bleioxyds als ſalzſ. Blei zu verhindern, muß die Auflöſung gehörig verdünnt oder das Blei vorher durch Schwefelſäure abgeſchieden werden. Man muß auch die Auflöſung erwärmen, und wenn andere Umſtände es nicht verbieten, die Salpeterſäure in der Auflöſung etwas vorwalten laſſen, weil der Niederſchlag dann leichter abgeſchieden wird, oder zuſammenbackt, wodurch er ſich leichter auswaſchen läßt. In einer völlig neutralen Flüſſigkeit hält ſich ein Theil des Niederſchlags lange aufgelöſt, und die Flüſſigkeit ſieht milchicht aus, wobei ſie gewöhnlich trübe durchs Filter geht. Man thut auch wohl, den Niederſchlag auf dem Filter erſt mit Waſſer, dem einige Tropfen Salpeterſäure zugeſetzt ſind, auszuwaſchen, weil ſonſt die Flüſſigkeit mit milchichter Trübung durchgeht. Auch

darf für andere analytiſche Operationen, wo ſalzſ. Silber und Salzſäure mit einander ins Spiel kommen, nicht außer Acht gelaſſen werden, daß erſteres in letzterer, beſonders wenn ſie concentrirt iſt, merklich auflöslich iſt. Das ſalzſaure Silber, nachdem es gut ausgewaſchen, wird im Platin- oder Silbertiegel, oder auch in einem Glas-Kölbchen ſtark erhitzt. Doch iſt es nicht nöthig, es zu ſchmelzen, wodurch das Herausbringen erſchwert wird.

100 = 80, 903 Oxyd = 75, 328 Metall.

2) Die Abſcheidung des Silbers durch Kupfer oder Eiſen iſt weniger zu empfehlen, aus den §. 274 vorgetragenen Gründen. Auch werden bei dieſer Methode die letzten Antheile nicht ſo vollkommen ausgeſchieden.

297. Verbindung des Silbers mit andern Subſtanzen. Zerlegung der einfachen Verbindungen. Spießglanzſilber, Schwefelſilber oder Glaserz, Hornſilber oder ſalzſaures Silber.

Das Silber kömmt in der Natur vor:

1) mit andern Metallen und zwar mit Gold, Platin, Queckſilber, Kupfer, Blei, Eiſen, Spießglanz, Arſenik (?);

2) mit Schwefel, theils allein, theils zugleich mit andern Metallen, namentlich Blei, Spießglanz, Eiſen, Arſenik (?);

3) mit Säuren, namentlich mit Salzſäure, — und Kohlenſäure.

Von dieſen Verbindungen ſind einige einfacher, und daher leichter zu zerlegen.

Die Trennung des Silbers vom Golde, womit es in der Natur nach ſeinem zunehmenden Verhältniſſe das

meſſinggelbe Gold, das Elektrum, und das güldiſche gediegene Silber bildet, iſt bereits abgehandelt. — Ueber die Trennung vom Platin ſehe man die Zerlegung des rohen Platins. —

Trennung des Silbers von Antimon.

1) Spießglanzſilber oder Antimonſilber kömmt in der Natur als eine ganz beſtimmte Art vor. Man erkennt es ſchon durch das Löthrohr, indem es leicht zu einem grauen, nicht geſchmeidigen Metallkorne ſchmilzt, wie Antimon raucht, wobei ſich viel Antimonrauch auf die Kohle als weißer Beſchlag anlegt, und nach gutem Blaſen ein reines weißglänzendes Silberkorn zurückbleibt. Es wurde von Klaproth mit Salpeterſäure in der Digeſtionshitze behandelt, und ſo lange von dieſer hinzugefügt, als noch ein Angriff geſchah, dann mit Waſſer verdünnt, die farbloſe Auflöſung durch Filtriren getrennt und das Silber durch Kupfer abgeſchieden, von 100 Gran $83\frac{1}{2}$ Gran betragend, der an der Luft getrocknete Rückſtand von 25 Gran von röthlich weißer Farbe, dann mit Salzſäure digerirt, worin er ſich bald auflöſte, mit Hinterlaſſung eines kleinen Antheils Hornſilbers, welches im Schmelzlöffelchen mit kohlenſ. Natron reducirt noch $\frac{1}{2}$ Gr. Silber gab. Die ſalzſ. Auflöſung, mit vielem Waſſer verdünnt, ließ ein weißes Pulver fallen, das gelind getrocknet $20\frac{1}{2}$ Gr. wog, und ſich in allen Proben als eine dem Algarothpulver (baſiſches ſalzſ. Spießglanzoxyd) ganz gleiche Subſtanz verhielt. Für dieſe $20\frac{1}{2}$ Gr. bringt Kl. nach einem Gegenverſuche 16 Gran Spießglanzmetall in Rechnung, und beſtimmt ſo die Miſchung zu 84 Gr. Silber und 16 Gr. Spießglanzmetall, was alſo, trotz der kleinen Unvollkommenheiten der Methode, doch ganz genau zutrifft! Ein

grobkörniges Antimonſilber fand Kl. aus 76 Silber und 24 Spießglanz zuſammengeſetzt *).

Bei Zerlegung des Spießglanzſilbers vom Andreasberg ſchlug Kl. zwar im weſentlichen denſelben Weg ein, ſchied aber das Silber aus der abfiltrirten ſalpeterſ. Auflöſung paſſender durch Salzſäure, und das Spießglanz wurde aus der ſalzſauren Auflöſung, nachdem ſie erſt mit 6 Theilen Waſſer verdünnt und zur Wiederauflöſung des gefällten Oxyds wieder mit hinlänglicher Salzſäure verſetzt worden war, durch blankes Eiſen metalliſch gefällt. So erhielt er 77 Silber, 23 Spießglanz **).

Lampadius ***) giebt die ſehr unpaſſende Vorſchrift der Zerlegung des Antimonſilbers erſt bloß mit der ſtärkſten Salpeterſäure zu digeriren, und nachher ſalzige Säure hinzuzugießen, wo dann das Silber als Hornſilber liegen bleibe, das Spießglanz aber aufgelöſt werde. Wie ſoll man bei dieſem Verfahren die ſalzſaure Spießglanzauflöſung vom Hornſilber ſo abſondern, daß an dieſem nichts anhängen bleibt! denn wollte man mit Waſſer auslaugen, ſo würde ja ſogleich das ſalzſ. Spießglanzoxyd zerſetzt werden, und baſ. ſalzſ. Spießglanzoxyd ſich dem Hornſilber beimiſchen!! Auch würde die überſchüſſige Salzſäure ſalzſ. Silberoxyd mit auflöſen.

Nach obigen Analyſen Klaproths giebt es alſo zwei ziemlich beſtimmte Abänderungen des Spießglanzſilbers, wovon nach der Proportionenlehre die eine aus 2 Antheilen Silber mit einem Antheil Antimon ($Ag^2 Sb$),

---

*) Beiträge II. 301.
**) Beiträge III. 173.
***) Handbuch S. 254.

die andere aus 3 Antheilen mit einem Antheil Spießglanz beſteht (Ag^3 Sb).

2. Trennung des Silbers vom Schwefel. Schwefelſilber. Glaserz oder Glanzerz.

Vor dem Löthrohre auf Kohle giebt es ſich leicht zu erkennen durch den Geruch nach ſchwefliger Säure, durch ſein Schmelzen, Aufſchwellen und das mit einer Schlacke umgebene zurückbleibende Silberkorn.

Die Zerlegung geſchieht leicht auf die bei den Schwefelmetallen angegebene Weiſe. Bei gelinder Digeſtion mit der 8fachen Menge Salpeterſäure von 1350, die mit der Hälfte Waſſer verdünnt war, geſchah in Klaproths Analyſe die Abſcheidung des Schwefels faſt vollſtändig, er betrug getrocknet 13 Gr., und hinterließ nur beim Abbrennen $1\frac{1}{2}$ Gran Silbervitriol, welche 1 Gran Silber gaben. Die ſalpeterſ. Auflöſung enthielt nur eine geringe Spur von Schwefelſäure.

Nach der Proportionenlehre iſt es Ag S^2, oder ein einfaches Sulphuretum nach Berz.

3) Salzſaures Silber, natürliches Hornſilber.

Das Hornſilber iſt durch ſeine leichte Schmelzbarkeit auf der Kohle vor dem Löthrohr zu einer Perle, die nach der größern oder geringern Reinheit des Salzes perlgrau, bräunlich oder ſchwarz und ſchlackig iſt, ſeine Reducirbarkeit mit Hülfe des Natrons im Schmelzlöffelchen zum Silberkorne, und ſeine Unauflöslichkeit in Salpeterſäure leicht zu erkennen. Durch bloßes Glühen in einem Glaskölbchen mit dem 4fachen Gewichte reinen kohlenſauren Kalis kann man den Silbergehalt metalliſch darſtellen, und nach gehörigem Auslaugen und Trocknen das Gewicht beſtimmen. Die Salzſäure, welche ſich mit dem Kali verbunden, wird dann auf die oft ange-

führte Weiſe beſtimmt. So verfuhr Klaproth bei Zerlegung des muſchlichen Hornerzes aus Peru. Das ſächſiſche Hornerz, daß Kl. auf dieſelbe Weiſe aufſchloß, den gehörig ausgelaugten Rückſtand aber dann in Salpeterſäure auflöſte, zeigte zufällige, zum Theil von der eingemengten Bergart abhängige Beſtandtheile, namentlich Thonerde, Eiſenoxyd. Sollte der ſehr kleine Antheil Schwefelſäure, den Kl. in beiden Fällen fand, nicht von dem geringen Hinterhalte derſelben im angewandten Weinſteinſalze abgehangen haben? Wie unvollkommen die ſchon ſehr frühe von Kl. unternommene Analyſe des ſächſiſchen angeſtellt worden iſt, erhellt aus dem Verluſte von 3 pC. Dieſer Irrthum konnte ſchon daher rühren, daß Klaproth die alkaliſche Lauge, nachdem er ſie mit Eſſigſäure geſättigt und abgeraucht hatte, mit alkoholiſirtem Weingeiſte auszog, und dabei vorausſetzte, daß nichts von dem ſalzſauren Kali aufgelöſt worden ſey, und nach der Menge von dieſem, das nach der Ausziehung des eſſigſ. Kalis durch Alkohol zurückgeblieben war, die Menge der Salzſäure beſtimmte. Auch weicht daher ſeine Angabe der Miſchung ſehr bedeutend von der ſpäter mit aller Sorgfalt ausgemittelten ab, indem er in 100 Theilen angiebt:

Silber	Sauerſtoff	Salzſäure
76.	7,6.	16,4.

Die wahre Miſchung aber iſt:

75,328	(5,575	19,097.) = Chlorine.

298. **Zuſammengeſetztere natürliche Verbindungen** des Silbers mit Spießglanz, Schwefel und Sauerſtoff (?) mit Kupfer, Eiſen, Spießglanz und Schwefel, mit Blei, Spießglanz, Kupfer, Eiſen und Schwefel. **Rothgültigerz. Weißgültigerz. Graugültigerz.**

Mehrere der mehr zuſammengeſetzten natürlichen Verbindungen des Silbers ſcheinen bloße Gemenge zu ſeyn, einige aber, die beſtimmt kryſtalliſirt ſind, beruhen auf beſtimmtern Proportionen der Beſtandtheile, und ſtellen einige intereſſante Probleme der Analyſe auf, die wir hier kurz beleuchten wollen.

1) Rothgültigerz. Trennung des Silbers von Antimon und Schwefel. Klaproth unternahm die Analyſe erſt durch Behandlung auf die bekannte Weiſe mit Salpeterſäure von 1350, welche mit gleichen Theilen Waſſer gemiſcht war, wobei nur ein kleiner Theil des Schwefels in Schwefelſäure verwandelt wurde — dabei wurde nun das Antimon oxydirt, der Schwefel abgetrennt, beide blieben als unaufgelöſter Rückſtand, das Antimonoxyd wurde nun in einem aus 5 Theilen Salzſäure und einem Theile Salpeterſäure zuſammengeſetzten und mit der Hälfte Waſſer verdünnten Königswaſſer aufgelöſt — der zurückbleibende Schwefel abgebrannt hinterließ einen Rückſtand — die Antimonauflöſung wurde durch vieles Waſſer gefällt, und das abgeſchiedene Antimonoxyd mit Weinſtein und Kohle zum Metall reducirt, das nach dem Verblaſen noch ein kleines Silberkorn zurückließ. Aus der ſalpeterſauren Auflöſung (ſie hatte beim Abdampfen bis zu $\frac{2}{3}$ auf dem Boden kleinkörnige weiße Kryſtalle von Silbervitriol abgeſetzt, welche durch hinlängliches heißes Waſſer wieder aufgelöſt werden mußten) wurde das Silber durch Kochſalz niedergeſchlagen, und aus dem Hornſilber berechnet. Sowohl dieſe Auflöſung als die des Antimons durch Königswaſſer erhaltene, wurden nun noch auf Schwefelſäure-Gehalt unterſucht. Für 194 Gran ſchwefelſ. Baryts, welche aus 500 Gr. des Rothgültigerzes als Aequivalent dieſer Schwefelſäure erhalten wurden, rechnet Klaproth 85½ Gr. conc. Schwefelſäure von 1850

ſpecif. Gewichte, und da die Schwefelſäure nicht als in dieſem, ſondern im waſſerfreien Zuſtande mit dem Silber im Rothgültigerze verbunden ſeyn müſſe, 40 Gran trockener Schwefelſäure. Nach unſern genauern jetzigen Beſtimmungen würden jene 194 Gr. = 66,67 waſſerfreier Schwefelſäure, oder 26,6 Schwefel zu ſchäzzen ſeyn. Sowohl die phyſiſchen Eigenſchaften des Rothgültigerzes (als eines zur Abtheilung der Blenden gehörigen Erzes) als auch einige Erſcheinungen des chemiſchen Verhaltens, vermochten Klaproth zu der Anſicht, daß das Silber im Rothgültigerz nicht bloß metalliſch und durch Schwefel vererzt, ſondern zum Theil als Oxyd mit trockener Schwefelſäure verbunden, enthalten ſeyn möchte. „Der Angriff, (ſagt Kl.) welchen die Salpeterſäure während der gelinden Digeſtion auf das Rothgültigerz ausübte, war viel zu ſchwach, als daß dabei eine ſo beträchtliche Säurung des Schwefels vorgehen könnte, daher auch während dieſer Auflöſung verhältnißmäßig nur wenig Salpetergas erzeugt wird; durch folgenden Verſuch wird dieſer Umſtand noch mehr beſtätigt: Ich übergoß feingeriebenes Rothgültigerz mit reichlicher Menge ſtarker Salzſäure, und ſtellte es mehrere Stunden in kochende Digeſtion. Nach dem Erkalten ſchied ich die Salzſäure durch ein Filtrum von dem Erz wieder ab, prüfte ſie und fand, daß ſie nebſt Silber und Antimonialtheilen auch Schwefelſäure enthielt. Da nun aber die bloße Salzſäure nicht vermögend iſt, den Schwefel in freie Säure zu verwandeln, ſo folgt, daß die Schwefelſäure ſchon als freie Säure in dem Erze präexiſtirt haben müſſe."

So kömmt dann Klaproth zu dem ſonderbaren Reſultate, in 100 Theilen des Erzes:

60 Silber, 20,3 Spießglanzmetall, 11,7 Schwefel und 8 waſſerfreie Schwefelſäure anzunehmen. Auch bei

dieſer Anſicht war es immer ein Verſehen, den Sauerſtoffgehalt, der mit einem Antheile Silber verbunden vorausgeſetzt werden mußte, um mit der Schwefelſäure in Verbindung treten zu können, außer Acht zu laſſen. Berzelius *) hat, geleitet durch die ſchönen Entdeckungen Prouſt's über die Fähigkeit des Schwefelſpießglanzes ſich mit Spießglanzoxydul in verſchiedenen Verhältniſſen zu verbinden, wie auch die Schwefelverbindungen von andern dem Spießglanze in der Oxydirbarkeit nachſtehenden Metallen aufzunehmen, die chemiſche Conſtitution dieſes Erzes ſo beſtimmt, daß er den Sauerſtoff, den Kl. dem Schwefel zugewieſen, als an einem Theil des Spießglanzes zu Oxydul verbunden annahm, und ſo das Erz als eine feſte Verbindung von Spießglanzoxydul mit Schwefelſpießglanz und Schwefelſilber berechnete, wornach ſich die Formel ergab:

				Antheile
$\dot{\ddot{Sb}} + 2\,Sb\,S^3 + 6\,Ag\,S^2$				
oder Silber	62,00	Schwefelſilber	71,176.	6
Spießglanz	18,50	Schwefelſpießgl.	16,922.	2
Schwefel	13,76	—	—	8
Sauerſtoff	1,15	Spießglanzoxydul	7,217	
	95,31		95,315	

Dieſe Berechnung ſtimmt indeſſen in Anſehung des Schwefelgehalts mit der Klaprothiſchen Analyſe nur ſehr unvollkommen überein, da nehmlich, wenn man die gefundene Menge der Schwefelſäure in Schwefel verwandelt, zu jenen 13,76 Gran noch 5,5 hinzukommen, und dann iſt ſie durch die neueſten genauen Unterſuchungen des Rothgültigerzes durch Bondorf (Schw. J. N. R. IV. S. 225.), welche zu ihrer Prüfung unternommen wurde, nicht beſtätigt worden. Nachdem B. nehmlich

---

*) Schw. J. XII. S. 20.

durch vorläufige Verſuche ſich überzeugt hatte, daß eine durch Zuſammenſchmelzen bereitete Miſchung aus Antimonoxyd und Schwefelantimon, wenn er Waſſerſtoffgas darüber ſtreichen ließ, und übrigens ganz den Apparat und das Verfahren anwendete, von welchem wir ſchon oben bei der Zerlegung der Metalloxyde gehandelt haben, (ſ. §. 284), neben Schwefelwaſſerſtoffgas auch Waſſer erhielt, und das Antimonoxyd reducirt wurde, unterwarf er das Rothgültigerz einer gleichen Zerlegung, wobei ſich aber keine Spur von Waſſer zeigte. Das gebildete Schwefelwaſſerſtoffgas wurde durch mehrere woulfiſche Flaſchen, in deren zwei ſich eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Kupfer in Waſſer, und in den zwei folgenden von ſchwefelſ. Kupfer in Ammoniakflüſſigkeit befanden, hindurchgeleitet, durch lange Digeſtion des erhaltenen Schwefelkupfers in Salpeterſalzſ. der größte Theil des Schwefels in lichtegelben Flocken abgetrennt, und ein Theil in Schwefelſäure verwandelt, deren Schwefelgehalt auf die bekannte Weiſe beſtimmt wurde. Die in der kleinen Glaskugel nach Abtrennung des Schwefels zurückgebliebene Legirung von Silber und Antimon, wurde auf der Kapelle durch Verblaſen von ihrem Antimon befreit, und der Rückſtand mit Blei verſetzt, und ſo vollends als reines Silber dargeſtellt. So fand B. in hundert Theilen des dunkeln Rothgültigerzes von Andreasberg:

Silber	58,949
Antimon	22,846
Schwefel	16,609
Erdartiger Stoff	0,299
Verluſt	1,297
	100.

Und nach der Berechnung würde die Zuſammenſez-zung ausfallen:

58,98 Silber
23,47 Antimon
17,55 Schwefel.

Und die Formel dafür:

$$3\ Ag\ S^2 + 2\ St\ S^3.$$

Es bleibt indeſſen hiebei immer noch die Frage, ob die leichtern Varietäten des Rothgültigerzes, die durchſichtig ſind, nicht einen Antheil von Antimon-Oxydul enthalten, d. h. Verbindungen von Crocus metallorum mit Schwefelſilber ſind.

2) **Graugültigerz.** Trennung des **Silbers** vom **Kupfer, Eiſen, Spießglanz** und **Schwefel.**

Klaproth *) hat mehrere Arten des ſogenannten **Graugültigerzes** unterſucht, welche die angeführten Metalle mit Schwefel verbunden enthalten. Der Gang war im weſentlichen immer derſelbe, nehmlich:

1) Auflöſung in Salpeterſäure, wo eine Säure von 1230 mit gleichen Theilen Waſſer verdünnt in der 8—12fachen Menge vollkommen in der Digeſtionswärme zum Aufſchließen des Erzes hinreichte.

2) Beſtimmung des **Silbergehalts** der Auflöſung durch Salzſäure.

3) Abdampfung der ſo vom Silbergehalt befreiten Auflöſung und Prüfung durch Schwefelſäure, ob ſie kein Blei enthalte — dann Abſcheidung des **Eiſenoxyds** durch überſchüſſig zugeſetztes Ammoniak, das dann mit Oel abgerieben, durch Glühen im verſchloſſenen Tiegel in vom Magnet anziehbares Eiſenoxydul verwandelt wurde.

---

*) Beiträge IV, 54.

4) Ueberſättigung der ammoniakaliſchen Flüſſigkeit, welche das Kupferoxyd enthielt, mit Schwefelſäure, und Abſcheidung des Kupfers im metalliſchen Zuſtande bald durch Zink, bald durch Eiſen.

5) Wiederholte Behandlung des nach der erſten Operation mit Salpeterſäure zurückgebliebenen Rückſtandes, welcher hellgrau, grauweiß auch wohl gelblichweiß erſchien, und den Schwefel, das Spießglanzoxyd und vielleicht auch noch einen kleinen Antheil unzerſetzten Erzes enthalten konnte, in der Siedhitze mit Salzſäure, welche das Antimonoxyd auflöſte, — die gewöhnlich strohgelbe Auflöſung von der gewöhnlich darin ſchwimmenden ſchwammigen unaufgelöſt gebliebenen Maſſe abgegoſſen, letztere mit ſalzgeſäuertem Weingeiſt abgewaſchen, um alles anhängende ſalzſaure Antimon wegzuſchaffen, die ſalzſaure Antimonauflöſung dann zur Oeldicke concentrirt, um zu ſehen, ob ſich beim Erkalten nicht etwa ſalzſaures Blei herauskryſtalliſire, dann mit vielem Waſſer verdünnt, das Antimonoxyd auf dieſe Weiſe abgeſchieden, dieſes bis zur anfangenden Gilbe erhitzt, und nach der Menge deſſelben das Antimonmetall in dem Verhältniß von 30:23 oder 28:29 berechnet.

6) Der nach der Behandlung mit Salzſäure zurückgebliebene graue oder gelblich weiße Rückſtand wurde nun auf einem mäßig erhitzten Scherben verbrannt, und als Schwefel in Rechnung gebracht. Gewöhnlich blieb das erſtemal ein kleiner Rückſtand, der dann abermals mit Salzſäure oder ſalpetergeſäuerter Salzſäure wie unter No. 5. behandelt, die erhaltene Auflöſung eben ſo auf Antimonoxyd unterſucht, und die zurückgebliebene Maſſe abermals verbrannt wurde, die ſich dann gewöhnlich als reiner Schwefel zeigte.

Bei dieſem Verfahren, das im allgemeinen ſehr ſicher zum Ziele führt, iſt indeſſen zu bemerken, daß 1)

der auf dieſe Weiſe beſtimmte Eiſengehalt immer zu groß ausfallen mußte, weil das Eiſen nicht als vom Magnet anziehbares Oxydul (das noch einen Antheil Sauerſtoff enthält), ſondern als Metall im Erze enthalten iſt;

2) Klaproth nie hätte unterlaſſen ſollen, nach Abſcheidung des Silbers die rückſtändige Auflöſung auf einen etwaigen Gehalt an Schwefelſäure, die ſich durch Säuerung des Schwefels ſo leicht bilden konnte, durch ſalpeterſ. oder eſſigſ. Baryt zu unterſuchen.

Nur bei Unterſuchung des kryſtalliſirten Graugültigerzes vom Wenzel unterließ Kl. dieß nicht, und da fand ſich wirklich eine Menge Schwefelſäure, welche zu Schwefel berechnet $2\frac{1}{2}$ pCt. betrug.

3) Daß die Ausſcheidung des Spießglanzoxyds durch Verdünnung dee ſalzſauren Auflöſung mit reichlichem Waſſer der Strenge nach nicht vollſtändig iſt, wie denn auch Kl. als er die rückſtändige Lauge in einem Verſuche mit kohlenſaurem Kali ſättigte, auf 30 Gran vorher gefällten Spießglanzoxyds noch beinahe $\frac{1}{2}$ Gran Niederſchlag erhielt (vergl. den Artikel Antimon).

4) Weißgültigerz. Trennung des Silbers vom Blei, Kupfer, Eiſen, Spießglanz und Schwefel.

Vor dem Löthrohre erkennt man den Bleigehalt, nachdem das Antimon und der Schwefel größtentheils verjagt ſind, durch das Anlegen eines röthlichen Beſchlags um die Kohle her. Das Verfahren iſt im weſentlichen ganz wie unter No. 2, nur muß es dem Zwecke, das Blei zugleich abzutrennen, gemäß modificirt werden. Klaproths Analyſe des Weißgültigerzes von Freiberg giebt einen lehrreichen Beleg dazu *). Als

*) Beiträge I. 168.

er aus der ſalpeterſ. Auflöſung das Silber durch Kochſalz niedergeſchlagen hatte, hatten ſich über Nacht über dem zu Boden gefallenen Hornſilber zarte nadelförmige Kryſtalle eingefunden, die ſich als ſalzſaures Blei zu erkennen gaben. Sämmtlicher Niederſchlag wurde daher mit einer reichlichen Menge Waſſer ausgekocht, um alles ſalzſ. Blei aufzulöſen, und nun aus dem rückſtändigen Hornſilber das Silber beſtimmt.

2) Aus der übrigen Auflöſung wurde nun, nachdem ſie etwas in die Enge gebracht, der Bleigehalt als ſchwefelſ. Blei durch eine geſättigte Auflöſung von ſchwefelſ. Natron ausgeſchieden.

3) Eiſen- und Kupfer-Gehalt wurden wie im vorigen Falle beſtimmt. Der Eiſenniederſchlag durch Ammoniak zeigte ſchon an ſeiner hellbraunen Farbe, daß er nicht reines Eiſenoxyd ſey. Er wurde alſo nach vorgängiger Gewichtsbeſtimmung von neuem aufgelöſt, und nun durch Blutlaugenſalz, und dann der andere Beſtandtheil durch Natron niedergeſchlagen. Letzterer verhielt ſich als Alaunerde. Ihre Menge wurde beſtimmt, und durch Abzug vom Gewichte des Ganzen eben damit auch die des Eiſenoxyds.

4) In dem von der Salpeterſäure unaufgelöſten Rückſtande fand ſich aber nun nicht bloß Schwefel und Antimonoxyd, ſondern auch Bleioxyd, wodurch die weitere Zerlegung modificirt wurde. Sollte ſich vielleicht das Blei mit der Antimonſäure zu einer Art von Salz verbinden, und dadurch ſeine gänzliche Auflöſung in der Salpeterſäure verhindert werden? Oder ſollte vielmehr durch das Daſeyn des Bleis die Säurung des Schwefels durch die Salpeterſäure (durch eine Art disponirender Verwandtſchaft) begünſtigt werden, und ſich

alſo das Blei eigentlich als ſchwefelſaures Blei in dem Rückſtande befinden? Das Verhalten dieſes Rückſtandes gegen Salzſäure bei dem weitern analytiſchen Verfahren ſpricht nicht dagegen, da eigene Verſuche mich belehrt haben, daß ſchwefelſ. Blei großentheils durch überſchüſſige Salzſäure, womit es gekocht wird, zerſetzt wird, und ſich aus der Flüſſigkeit beim Erkalten ſalzſ. Blei in Menge herauskryſtalliſirt. Dieſer Rückſtand mußte wiederholt mit Salzſäure gekocht werden, um ihn zu zerlegen. Dieſe Bearbeitung war etwas beſchwerlich, indem aus der Auflöſung, ſobald die kochende Hitze nachließ, feine nadelförmige Kryſtalle niederfielen, dergleichen ſich auch am Seihepapier, durch welches die kochende Auflöſung filtrirt wurde, anſetzten, welche vermittelſt erwärmter Salzſäure nach und nach wieder aufgelöſt wurden. So blieb endlich der Schwefel zurück, der nun abgebrannt wurde, und einen kleinen Rückſtand hinterließ, ans welchem Salzſäure noch einen Antheil Oxyd auszog. Die ſalzſ. Auflöſung hatte während des Erkaltens einen beträchtlichen Theil nadelförmiger Kryſtalle abgeſetzt. Nach Abſcheidung derſelben wurde die übrige Auflöſung aus einer kleinen Retorte bis zur Hälfte abſtrahirt, worauf ſich in der in die Enge gebrachten Solution abermals ähnliche Kryſtalle abſetzten. Hiemit wurde ſo lange fortgefahren, bis weiter keine Kryſtalle entſtanden. Die geſammelten Kryſtalle mit dem doppelten Gewicht ſchwarzen Fluſſes verſetzt und in einer mit Kohlenſtaub dünn ausgefütterten Probirtute reducirt, lieferten 160$\frac{3}{8}$ Gr. (von 400 Gr. des Erzes), die auf der Kapelle abgetrieben bei der erſten Erhitzung einige wenige Spießglanzdämpfe ausſtießen, und noch ein Silberkörnchen von $\frac{1}{8}$ Gran hinterließen.

5) Die vom ſalzſauren Blei geſonderte Flüſſigkeit wurde dann wie gewöhnlich durch reichliches Waſſer zerſetzt, und das Spießglanzoxyd mit etwas Seife zur Maſſe gebracht mit ſchwarzem Fluſſe in einer Probirtute reducirt, und $28\frac{1}{2}$ Gr. reines Spießglanzmetall (?) erhalten. Indeſſen fanden ſich im Deckel der Probirtute mehrere kleine Kügelchen und ein kleiner Theil ſchien durch die Fugen entwichen zu ſeyn, ſo daß Kl. $31\frac{1}{2}$ Gr. Antimon in Rechnung bringt.

Im Ganzen gelten auch hier die Bemerkungen, die ſchon oben beim Graugültigerz gemacht worden ſind. Beſonders hätte Kl. nicht unterlaſſen ſollen, die ſalzſ. Auflöſung, womit der Rückſtand behandelt worden war, auf Schwefelſäure zu unterſuchen.

299. Berechnung dieſer Zuſammenſezzungen. Formeln für dieſelben.

Im Ganzen läßt ſich von dieſen zuſammengeſetzten Verbindungen im Voraus eine Miſchung in beſtimmten Proportionen ihrer Beſtandtheile erwarten, wenn ſie in beſtimmter ſcharf ausgeprägter kryſtalliniſcher Geſtaltung in der Natur vorkommen. Doch können auch derbe Maſſen eine ſolche beſtimmte chemiſche Conſtitution haben. Häufig ſcheinen aber die Erze, welche unter dem Namen der Weiß-, Grau- und Schwarzgültigerze in den Mineralienkabinetten aufbewahrt werden, mehr Gemenge zu ſeyn, wo gewiſſe Erze in andere fein eingeſprengt und in ihnen vertheilt ſind. Selbſt bei einer chemiſchen Verbindung der Beſtandtheile ſcheint doch nicht immer eine beſtimmte Miſchung nach den Geſetzen der Proportionenlehre ſtatt zu finden, weil die Schwefelmetalle in ihrer Verbindung mit einander und mit reinen Metallen gleichſam mehr nach den Geſetzen

der bloßen Auflöſungsverwandtſchaft auf einander wirken. Um jedoch eine klare Vorſtellung von der Miſchung derſelben ſich zu verſchaffen, muß man im allgemeinen den Schwefel als das gemeinſchaftliche Vererzungsmittel betrachten, und ihn an die einzelnen Metalle in denjenigen Verhältniſſen austheilen, in welchen er die gewöhnlichen einfachen Schwefelmetalle bildet — an das Spießglanzmetall das 3fache Quantum in Beziehung auf ein Atom des Metalls, an das Silber, Eiſen, Blei das zweifache Quantum, an das Kupfer das einfache Quantum. Da jedoch das Eiſen und Kupfer auch Bisulphureta bilden, wo das Eiſen mit dem 4fachen, das Kupfer mit dem 2fachen Quantum Schwefel verbunden iſt, ſo muß nach dem etwaigen Ueberſchuß von Schwefel, der nach der erſten Austheilung zur Bildung von Sulphuretis ſich zeigt, entſchieden werden, ob etwa eines oder beide als Bisulphureta in der Miſchung vorhanden ſind, wobei dem Eiſen wegen ſeiner größern Verwandtſchaft zum Schwefel der Vorzug gebührt. Sollte der Schwefel indeſſen nicht einmal hinreichen, um alle Metalle in Sulphureta verwandeln zu können, ſo ließe ſich, wenn das Erz auch Antimon enthält, der Fall denken, daß dieſes als Vererzungsmittel gewirkt hat, und daß das Erz eine natürliche Verbindung von einem Stibietum mit Sulphuretis iſt. Doch fehlt es bis jetzt an einem ſolchen Beiſpiele. Um die verhältnißmäßige Menge der Atome der einzelnen Metalle gegen einander zu beſtimmen, denkt ſich Berzelius dieſelben auf die gleiche verhältnißmäßige Oxydationsſtufe gebracht, alſo z. B. mit zwei Atomen Sauerſtoff verbunden, wo dann die verhältnißmäßigen Mengen des Sauerſtoffs, auf die kleinſten Zahlen zurückgeführt, von ſelbſt die verhältnißmäßigen Atome der Metalle geben. Mit der Summe derſelben wird

dann das ganze Gewicht des erhaltenen Schwefels dividirt, dadurch das einzelne Atom Schwefel erhalten, und jedem Metalle nach der Menge ihrer Atome und der reſpectiven Schwefelungsſtufe die verhältnißmäßige Menge von Atomen Schwefel zugetheilt. Geht hiebei die ganze Menge des Schwefels vollſtändig oder wenigſtens nahe zu auf, ſo bekömmt dadurch die Analyſe ihre Beglaubigung, die richtige Vorſtellung von der chemiſchen Conſtitution des Erzes iſt eben damit gewonnen, und die Formel iſt weiter nichts als eine abgekürzte Darſtellung der ſo beſtimmten Reſultate in Zahlen und Anfangsbuchſtaben *).

Für das Graugültigerz hat Berz. auf dieſe Weiſe die Berechnung gemacht:

---

*) Verſuch, ein rein wiſſenſchaftliches Syſtem der Mineralogie zu begründen. Schw. XII. S. 17.

		fordern an Sauerſtoff nach dem Verhältniß Oxydationsgrade nach einer Mittelzahl	fordern an Schwefel	berechnete Miſchung
Silber	13,25 bis 10,25	0,981 — 1	2,	14,25
Eiſen	7,00 — 7,00	2,06 — 2	8,4	7,25
Kupfer	25,00 — 27,00	6,37 — 6	6,4	25,65
Spießglanz	27,00 — 23,5	3,16 — 3	9,4	25,65
Schwefel u. Verluſt	27,25 — 30,50		26,2	26,20
Blei	— — — 1,75			

Wenn auch gleich das Antimon in ſeinem wirklichen Oxydationszuſtande 3 Atome Sauerſtoff aufnimmt, ſo läßt ſich doch der Vergleichung halber die Menge des Sauerſtoffs für einen gleichen Oxydationsgrad mit den andern Metallen (nehmlich die Verbindung mit 2 Atomen Sauerſtoff) hypothetiſch beſtimmen, womit dann die Anzahl der entſprechenden Partikeln des Metalls gegeben iſt. Aus dieſer Berechnung ergiebt ſich dann das Graugültigerz zuſammengeſetzt aus einem Antheil Schwefelſilber, 2 Antheilen Schwefeleiſen, 3 Antheilen Schwefelſpießglanz, und 6 Antheilen Schwefelkupfer, wornach alſo die Formel für daſſelbe iſt:

$$AgS^2 + 2\,FeS^4 + 3\,SbS^3 + 6\,CuS.$$

Das Eiſen iſt hierbei als Bisulphuretum in Rechnung gebracht, weil dieß die gewöhnliche in der Natur vorkommende Schwefelung deſſelben iſt, und die gefundene Menge Schwefel wirklich dazu hinreicht.

So ergiebt ſich auch für die 2 Abänderungen des Weißgültigerzes, nehmlich für das lichte die Formel:

$$SbS^3 + AgS^2 + 5\,PbS^2$$

und für das dunkle:

$$AgS^2 + 4\,SbS^3 + 5\,PbS^2$$

300. Künſtliche Legirungen des Silbers. Reinigung des Silbers durch das Abtreiben oder die Kupellation.

Das Silber iſt am gewöhnlichſten in den Silbermünzen und überhaupt dem verarbeiteten Silber mit Kupfer verſetzt, und enthält dann gewöhnlich auch etwas Eiſen beigemiſcht. Kopp und Lampadius ſchreiben vor, dieſe Verſetzungen einer Digeſtion mit concentrirter ſalziger Säure zu unterwerfen, Kupfer und Eiſen werden ſich dann auflöſen, das Silber als Hornſilber liegen bleiben,

und als ſolches abgeſondert werden können. Indeſſen wird man auf dieſe Weiſe nicht zu ſeinem Zwecke gelangen, denn die Salzſäure auch im concentrirten Zuſtande iſt eben ſo wenig im Stande, das Silber, als das Kupfer zu oxydiren, erſteres dann in Hornſilber zu verwandeln und letzteres aufzulöſen. Die Behandlung mit Salpeterſäure iſt auch hier vorzuziehen, welche alle drei Metalle auflöſt. Die weitere Zerlegung ergiebt ſich aus dem oben geſagten. Es ließe ſich auch eine bloße Legirung von Silber und Kupfer durch Auflöſung in Salpeterſäure, Abrauchen und Schmelzen, bis eben ein metalliſches Häutchen ſich anfängt zu bilden, und Wiederauflöſen der geſchmolzenen Maſſe in Waſſer zerlegen, indem dann das Kupferoxyd, das in der Schmelzhitze ſeine Salpeterſäure verloren hat, auf einem Filter geſammelt, wohl ausgewaſchen, getrocknet und geglüht werden könnte, nach deſſen Menge die des Kupfers und ſomit auch des Silbers leicht zu berechnen wäre. Doch wird ſich bei zu langem Schmelzen auch wohl etwas Silber mit ausſcheiden können (vgl. Martius in Buchners IX. 311, der in dem auf dieſe Weiſe aus einer kupferhaltigen Silbermünze ausgeſchiedenen Kupferoxyd einen kleinen Antheil von Silberoxyd und etwas Goldoxyd fand). Eine Verſetzung des Silbers mit Arſenik iſt kaum zu erwarten. Was man früher für Arſenikſilber hielt, iſt weiter nichts als mit gediegenem Silber innig gemengter gediegener Arſenik, in welchem die einzelnen Silbertheile oft noch mit bloßen Augen erkennbar ſind, oder ein Gemenge aus gediegenem Arſenik mit Antimonial-Silber. Klaproth (Beiträge I. 183.) hat ein ſolches ſogenanntes Arſenikſilber von Andreasberg analyſirt, von dem er aber ſelbſt ſagt, daß ſein Gehalt an Silber ſehr verän-

derlich ſey, und deſſen durch die Analyſe gefundene Miſchung unſere Bemerkung beſtätigt. Doch ſcheint aus derſelben das nicht unwichtige Reſultat hervorzugehen, daß es auch eine Verbindung des Arſeniks mit Eiſen ohne Schwefel giebt (ſ. noch weiter unten beim Eiſen).

Eine auch in der feinern analytiſchen Chemie anwendbare Trennung des Silbers von unedeln Metallen iſt das Abtreiben auf der Kapelle, welches hier wenigſtens dem weſentlichen nach abzuhandeln iſt, und wobei wir Thenard *), der dieſen Gegenſtand in der Kürze ſehr gut abgehandelt hat, zum Grunde legen wollen. Die Kapellen ſind kleine ſehr poröſe Gefäße, die man aus dem gut ausgewaſchenen Pulver von kalcinirten Knochen, auch wohl von gut ausgelaugter Holzaſche, (am beſten von Birkenholzaſche) oder einem Gemenge von beiden verfertigt. Man bedient ſich zur Formirung derſelben des ſogenannten Kapellfutters, einer Form, die aus zwei Stücken, einem hohlen Ring von Meſſing (die Nonne) und einem Stempel (der Mönch) beſteht, letzterer hat die Geſtalt einer abgeſchnittenen Kugel, und bildet die Höhlung der Kapelle **). Die Form von Meſſing iſt tiefer als die Dicke der Kapelle betragen ſoll, und wird mit der etwas angefeuchteten Aſche gefüllt, welche nachher mit dem Mönch zuſammengedrückt wird. Dieſer wird mit einigen ſehr

*) a. a. O. S. 112. vgl. auch Berzelius Chemie II. Band 1ſte Abtheil. S. 315 fg.

**) Das Ausführlichere hierüber, auch über die Einrichtung eines guten Probierofens findet man in jeder Anleitung zur Probierkunſt, und namentlich ſehr ausführlich in Cramer's Metallurgie, Schlüter's Probierbuch, auch in Gren's Handbuch der Chemie, Thl. III. S. 354 – 367.

ſtarken Hammerſchlägen niedergeſtoßen, und man muß alle Aſche auf einmal einlegen, denn ſonſt theilt ſich die Kapelle in Schichten, wenn man ſie erhitzt. Sie muß ſehr behutſam getrocknet werden. Man hat Kapellen von $12\frac{1}{2}$ Grammen, und auch welche von 17 Grammen Schwere. Man wendet faſt immer nur die erſteren an, doch muß man ſich hiebei überhaupt nach der Menge der zu verglaſenden Materie richten, die durch die Kapelle eingeſogen werden kann, indem ein Theil vom Gewicht der Kapellenmaſſe beim Abtreiben das durch 2 Theile Blei gebildete Glas einſaugt. Alle laſſen die geſchmolzenen Oxyde wie ein ſehr dichtes Sieb durchfließen, indem erſtere Flächenanziehung gegen die Subſtanz der Kapelle äußern, und ſich daher auch über die Wände derſelben ausbreiten, und ſie bald wie Waſſer durchdringen, während die reinen, nicht oxydirten Metalle nicht in ſie eindringen und durch ſie durchdringen, und daher auch im Fluſſe eine convexe Oberfläche in der Kapelle behaupten. Wenn man daher zwei Metalle, von denen das eine durch die Einwirkung des atmosphäriſchen Sauerſtoffs nicht verändert wird, das andere aber ſich oxydirt und ein ſehr leichtflüſſiges Oxyd geben kann, in eine Kapelle legt, ſo wird man dieſe beiden von einander trennen können, und wenn das Oxyd des ſich oxydirenden Metalls unſchmelzbar ſeyn ſollte, ſo wird dieſe Trennung doch auch bewirkt werden können, wenn es ſich nur mit einem andern Oxyde in Berührung befindet, welches es ſchmelzbar macht. Das unveränderliche Metall darf jedoch nicht flüchtig ſeyn, auch muß es bei dem Hitzgrade, den man anwendet, ſchmelzen und einen Metallkönig bilden können, ſonſt würde es an dem Theile des Oxyds, mit welchem die Oberfläche der Kapelle getränkt ſeyn wird, haftend zerſtreut bleiben,

und nicht vollſtändig geſammelt werden können: Die Arbeit, wodurch dieſe Trennung bewirkt wird, geſchieht immer, indem man die Metalle in die ſehr trockene (wohl abgeäthmete, zu welchem Zweck man die kleinern Kapellen eine Viertelſtunde unter der Muffel rothglühen läßt, ehe man etwas hineinträgt) Kapelle unter der Muffel im ſogenannten Probirofen (ſ. hinten die Beſchreibung und Abbildung) bringt, und die Operation bei einer Hitze, die gewöhnlich von 25—36° Wedgwood wechſelt, die gehörige Zeit unterhält. Nur das Gold und Silber erfüllen jene drei Bedingungen der Nichtoxydirbarkeit, der Feuerbeſtändigkeit und Schmelzbarkeit in jenen Hitzgraden, und ſie ſind es daher auch allein, die auf dieſe Weiſe durch Abtreiben auf der Kapelle gereinigt werden können. Sind die Oxyde der Metalle, die von ihnen ſo abgeſchieden werden ſollen, nicht ſelbſt in jener Hitze ſchmelzbar, ſo muß man immer eine gewiſſe Menge Blei mit der Legirung in die Kapelle bringen, das Blei befördert erſt das Schmelzen der Metalle, welche die Legirung bilden, hierauf wird es nebſt den mit dem Gold und Silber vereinigten Metallen oxydirt, macht dieſe flüſſig, und zieht ſie mit ſich in die Kapelle. Zerlegung einer Legirung von Blei und Silber. Man ſetzt die Kapelle in die Muffel, und wenn der Ofen heiß genug iſt, daß ſich die Muffel auf ohngefähr 27° des Wedgw. Pyr. befindet (dem Weißglühen nahe kömmt), ſo legt man die Legirung in die Kapelle. Die Legirung kömmt bald in Fluß, bedeckt ſich mit einer Schichte Bleioxyd, wird eben, raucht, fängt an ſich ſtark zu bewegen, wodurch die Oberfläche des Metallgemiſches erneuert und ſeine Oxydation befördet wird. Alles Blei wird auf dieſe Art in Oxyd verwandelt, das ſchmilzt und ſich in die Kapelle zieht, bis auf einen ſehr kleinen

Antheil, der ſich verflüchtigt, und jenen Rauch hervorbringt. Die Legirung nimmt im Laufe der Operation an Umfang ab, und läßt auf dem Boden der Kapelle einen braunrothen Kreis, ihre Oberfläche, die anfangs merklich eben war, wird immer mehr gewölbt, und zeigt glänzende Punkte, die ſich beſtändig vermehren. In dieſer Periode iſt das Blei faſt gänzlich eingeſogen, es verſchwinden nun in ſehr kurzer Zeit die glänzenden Punkte, die Legirung zeigt die Farben des Regenbogens, verliert einen Augenblick ihren Glanz und wird mit einer eigenthümlichen Bewegung wieder glänzend, welches man den Blick nennt. An dieſem Zeichen erkennt man, daß die Arbeit beendigt iſt. Man muß alsdann die Muffel näher an die Thüre rücken, von der ſie gegen das Ende etwas entfernt worden war, und warten, bis das Silber vollkommen feſt geworden iſt, und dann die Kapelle herausnehmen. Nach dem Erkalten faßt man das Silberkorn mit einer Zange, bürſtet es an ſeinem untern Theile, um die erdigen Theile zu entfernen, und wiegt es. Sein Gewicht giebt von dem der Legirung abgezogen das des Bleis.

Es iſt ſehr nothwendig, die Kapelle nicht unmittelbar nach dem Blick aus dem Ofen zu nehmen, weil das Silber, wenn es zu ſchnell erkaltete, leicht vegetiren könnte, d. h. daß in dem Augenblicke, wo die äußere Schichte feſt wird, ſie ſich ſo ſtark zuſammenzöge, daß ein kleiner Theil des innern noch flüſſigen Metalls auf der Oberfläche des Korns eine Art von Veräſtelung bildete, und aus der Kapelle herausgeworfen würde. Uebrigens kann die Probe nur in ſo weit als gut betrachtet werden, als ſie oben wohl gerundet, glänzend, kryſtalliniſch, unten mattweiß und körnigt ſeyn, und ſich leicht von der Kapelle abſondern laſſen wird. Wenn ihre Oberfläche ohne Glanz und platt wäre, ſo müßte

man daraus ſchließen, daß ihr zu heiß gethan worden, oder daß die Hitze ſo ſtark geweſen ſey, um etwas Silber zu verflüchtigen; wenn ihre Oberfläche an mehreren Stellen glänzte, und hie und da mattweiße Kryſtalliſationen zeigte, wenn ſie an ihrer Unterfläche kleine Höhlungen hätte, an der Kapelle ſehr feſt ſäße, endlich wenn gelbliche Plättchen in der Kapellt zurückblieben, müßte man daraus folgern, daß ihr zu kalt gethan worden, und daß ſie noch Blei enthalte. Im allgemeinen gilt die Regel, daß man Anfangs die Hitze ſtark seyn laſſen müſſe, damit der Proceß gehörig in Gang komme, dann die Hitze etwas vermindere, zuletzt aber wieder etwas verſtärke, welchen Zweck man erreicht, indem man die Kapelle im Anfange der Operation nach hinten, auch eine glühende Kohle vor das Mundloch der Muffel bringt, im Fortgange dieſe wegnimmt, auch die Kapelle etwas vorwärts zieht, und am Ende, weil das mehr reine Silber ſchwefelflüſſiger iſt, wieder eine glühende Kohle vorhält, und die Kapelle etwas zurückſchiebt. Wiederholte Erfahrung und Uebung macht auch hier wie in allem den Meiſter.

Analyſe einer Legirung von Silber und Kupfer. Dieſe Arbeit bezieht ſich vorzüglich auf alle Silbermünzen und das verarbeitete Silber überhaupt; da das Kupfer für ſich allein kein verglasbares Oxyd giebt, ſo iſt hier Zuſatz von Blei nöthig, um das Kupferoxyd durch Hülfe des ſich bildenden Bleioxyds zum Schmelzen zu bringen und abzutreiben. Obgleich der Erfahrung zufolge reines Kupfer von ſechzehnmal ſo viel Blei auf der Kapelle zerſtört wird, ſo hat man doch gefunden, daß dieſe Blei-Menge nicht hinreicht, wenn das Kupfer mit einem edlen Metalle gemiſcht iſt, weil dieſes das unedle gegen die Verſchlackung mehr ſchützt, ſondern daß immer um deſto mehr Blei erfordert werde,

je mehr Silber (oder auch Gold) mit dem Kupfer verſetzt iſt. Man hat daher Tabellen über die Menge des Bleis verfertigt, welche nach Verſchiedenheit der Menge des Silbers zum Kupfer anzuwenden iſt *), und um den Grad der Legirung des Silbers voraus annähernd zu beſtimmen, bedient man ſich der Probiernadeln (wie bei der Scheidung durch die Quart) welche aus beſtimmten Verhältniſſen von Silber und Kupfer verfertigt ſind, wobei man in der Beſchickung vom reinen 16löthigen Silber ausgeht, und den Zuſatz von Kupfer, von halben zu halben Lothen macht. Mit welcher Probiernadel Striche auf dem Probierſteine (entweder ein guter Kieſelſchiefer, oder ein wohl abgeſchliffener Baſalt) der Strich des zu unterſuchenden Silbers am nächſten kömmt, mit deren Beſetzung wird auch der Kupfergehalt deſſelben am genaueſten übereinſtimmen. Das Silber wird hierauf mit einem polirten Hammer auf einem polirten Amboſe zu dünnem Blech ausgehämmert, und dieſes Blech wird in kleine 4ſeitige Stückchen geſchnitten.

---

*) Die deutſchen Probierbücher ſchreiben für einen Theil Kupfer mit

30	Theilen	Silber	128	Theile	Blei
15	—	—	96	—	—
7	—	—	64	—	—
4	—	—	56	—	—
3	—	—	40	u. ſ. w.	vor.

In Frankreich rechnet man auf einen Theil Silber von 15⅓ Loth 4 Theile Blei, von 14⅔ L. 6 Thl. von 13⅓ 8, von 12 10, von 9 14 u. ſ. f. Obiges Verhältniß iſt ohngefähr dieſem gemäß. Um Scheidemünze zu probiren, welche nur ⅓ reines Silber enthält, würden 18 Theile Blei auf einen Theil der Münze (alles nach Gewicht) erforderlich ſeyn.

Hierunter verſteht man, wenn die Oxydſchichte, die ſich Anfangs bildet und ohne Glanz iſt, zu ſchmelzen beginnt.

Man wiegt es genau, und wickelt es nachher in ein wenig dünnes, ausgehämmertes Blei ein, deſſen Gewicht bekannt iſt, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden ſoll, abgezogen wird. Man heizt den Probirofen an. Sobald die Muffel bis auf den halben Boden weiß glüht, iſt ſie fürs Abtreiben hinreichend warm. Man ſetzt dann die leere Kapelle ein, welche allmählig tiefer und tiefer hineingeführt wird, bis ſie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man, wie ſchon bei der erſten Operation bemerkt, in den Muffelmund eine glühende Kohle. Nachdem die Oberfläche des Bleis in Bewegung gekommen, und wohl aufgedeckt iſt (wenn nehmlich die Oxydſchichte, die ſich Anfangs bildet und ohne Glanz iſt, zu ſchmelzen beginnt), legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebſten auf der innern Kante der Kapelle, und mit der Vorſicht, daß die glatte Oberfläche der Kapelle nicht davon beſchädigt wird. Man vermindert dann wieder die Hitze, indem man die Kohle entfernt, und verfährt übrigens wie bei der einfachen Legirung des Silbers mit Blei.

3) Auch Legirungen des Goldes mit Kupfer laſſen ſich auf dieſe Art auf der Kapelle abtreiben, und wenn die Legirung aus Gold, Silber und Kupfer beſteht, ſo wird die zurückbleibende Legirung aus Gold und Silber durch die Quartirung dann weiter zerlegt. Solche Legirungen werden vorher durch Vergleichung ihres Strichs mit dem von Probirnadeln aus beſtimmten Verhältniſſen von Gold und Kupfer, oder von Gold, Silber und Kupfer geprüft, und nach dem ſo durch Annäherung gefundenen Kupfergehalt die zum Abtreiben nöthige Menge Blei beſtimmt.

III. Queckſilber.

301. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe des Queckſilbers.

Zinnweiß, ſtark glänzend, unter 39 °Cent. feſt, ſchmilzt bei — 39,44 zu einer ſehr cohärirenden, jedoch in Glas und Porcellängefäßen ſehr beweglichen Flüſſigkeit von 13,568 (Briſſon und Cavendiſch) ſpec. Gew. verdunſtet auch in Temperaturen, die noch tief unter ſeinem Siedpunkte ſind, kocht bei 349° Dalton — nach Placidus Heinrich erſt bei 356°) und verwandelt ſich dabei in farbloſe Dämpfe, die ſich in kleinen Tröpfchen an kalte Körper anlegen.

In gewöhnlicher Temperatur bleibt das Queckſilber an der Luft ganz unverändert, auch bei noch ſo langem Schütteln mit atmosph. Luft, oder auch reinem Sauerſtoffgas, nur fremdartige (auch nur zu $\frac{1}{1000}$) dem Queckſilber beigemiſchte Metalle oxydiren ſich hiedurch zu einem grauen Pulver; erhitzt man dagegen das Queckſilber längere Zeit an der Luft bis zu ſeinem Siedpunkte, ſo verwandelt es ſich in ein ziegelrothes Oxyd.

Es bildet zwei Oxyde:

1) ein Oxydul oder Protoxyd, von ſammtſchwarzer Farbe, ein feines Pulver darſtellend, geſchmack- und geruchlos, nicht giftig;

2) ein Oxyd (Deutoxyd) ziegelroth, faſt ſcharlachroth, glänzende Körner und Blättchen, oder erdiges Pulver darſtellend, in feines Pulver verwandelt mehr orangengelb, wird in der Hitze vorübergehend zinnoberroth, dann beinahe ſchwarz (violett) indem es Sauerſtoffgas abgiebt, das es beim Erkalten wieder anzieht, ſchmeckt ſcharf und unangenehm, höchſt giftig.

Beide Oxyde laſſen ſich in einer die Siedhitze des Queckſilbers überſteigenden Temperatur zu Queckſilberdämpfen reduciren. Sie laſſen ſich daher mit keinem Flußmittel vor dem Löthrohr zuſammenſchmelzen.

Von Säuren iſt Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure das vorzügliche Auflöſungsmittel des Queckſilbers — erſtere wirkt auch im ſehr verdünnten Zuſtande in der Kälte auf das Queckſilber, verwandelt es dann aber nur in Oxydul, und löſt daſſelbe bei hinlänglicher Menge vollkommen auf, eine ſaure ſalpeterſ. Queckſilberoxydulauflöſung damit bildend — ſtärkere Salpeterſäure und bei Anwendung der Hitze oxydirt das Queckſilber auf das Maximum, und bildet damit eine ſaure ſalpeterſaure Queckſilberoxydauflöſung.

Die Schwefelſäure greift das Queckſilber nur im concentrirten Zuſtande und unter Mitwirkung der Hitze an, und bildet gleichfalls Oxydul- und Oxyd-Salze.

Die Salzſäure hat auch in der Hitze keine merkliche Wirkung auf das Queckſilber — dagegen wird die gasförmige oxydirte Salzſäure (Chlorgas) vom Queckſilber verſchluckt, und bis zum Sieden darin erhitzt, verbrennt es mit rother Flamme und verwandelt ſich in ſalzſaures Queckſilberoxydul, und ſalzſaures Queckſilberoxyd (halb Chlorqueckſilber oder verſüßtes Queckſilber, und einfach Chlorqueckſilber oder ätzenden Sublimat).

Andere Säuren wirken eben ſo wenig wie die Salzſäure auf das metalliſche Queckſilber.

Dagegen geht ſowohl das Oxydul als das Oxyd mit allen Säuren (die Hydrothionſäure ausgenommen) Verbindungen ein:

a) die Queckſilberoxydulſalze ſind meiſtens weiß, weniger auflöslich im Waſſer als die Oxydſalze,

mehrere derſelben unauflöslich, einige zerſetzen ſich beim Auflöſen im Waſſer in unaufgelöſt bleibendes baſiſches und ſich auflöſendes ſaures Salz, ſchmecken metalliſch, wirken nicht ſehr heftig auf den menſchlichen Körper.

Eine wäſſerige Auflöſung eines leichter auflöslichen Queckſilberoxydulſalzes, namentlich des ſalpterſ. Queckſilberoxyduls wird

1) metalliſch gefällt durch phosphorige Säure, ſchweflige Säure, oxydulirt ſalzſaures Zinn (als ſchwarzes Pulver), Kupfer (als weißgrauer Ueberzug, der durch Politur Metallglanz erhält);

2) durch reine fixe Alkalien ſchwarz;

3) durch Ammoniak ſchwarz;

4) durch kohlenſaure Alkalien beim erſten Zuſatze gelblich, faſt citrongelb, bei mehrern durchs dunkelolivenfarbene ins ſchwarze übergehend, und zwar bis zur 10000fachen Verdünnung *).

---

*) Die Farbe des Niederſchlages wird auch hier, wie in ſo vielen andern Fällen, durch Menge des Niederſchlagungsmittels, und Grad der Verdünnung modificirt. Gewöhnlich giebt man den Niederſchlag als gelb an; dieß hat ſeine vollkommene Richtigkeit, wenn die Auflöſung wenig verdünnt und nicht überſchüſſiges kohlenſaures Laugenſalz zugeſetzt wird — das niedergeſchlagene iſt dann ein baſiſches Salz, wird aber mehr kohlenſ. Laugenſalz zugeſetzt und gehörig durch Umrühren die wechſelſeitige Einwirkung befördert, ſo wird das baſiſche Salz zerſetzt und das grauſchwarze Oxydul kömmt zum Vorſchein. Dieſe Veränderung erhält man ſchneller, wenn die Auflöſung gleich vom Anfange an ſehr verdünnt iſt. Ja der noch gelbliche Niederſchlag, der in der Auflöſung ſchwebt, mit dieſer in mehreres Waſſer gegoſſen, geht nun ins Grauſchwarze über, ohne Zweifel

5) durch Salzſäure und ſalzſaure Alkalien weiß und käſig — ſelbſt noch bei 80000facher Verdünnung des ſalpeterſ. Salzes getrübt;

6) durch kleeſaure Alkalien weiß, noch bei 10000facher Verdünnung;

7) durch phosphorſaure Alkalien weiß, auch noch bei 10000facher Verdünnung;

8) durch chromſaure Alkalien ſcharlachroth;

9) durch blauſaures Eiſenkali weiß;

10) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien ſchwarz zu Schwefelqueckſilber;

11) durch Galläpfeltinktur gelb.

b) Die Queckſilberoxydſalze ſind, wenn die Säure nicht gefärbt iſt, im neutralen Zuſtande farblos, im baſiſchen gelb, ſind heftige Gifte, ſchmecken unangenehm metalliſch, löſen ſich leichter im Waſſer auf als die Oxydulſalze, einige derſelben zerſetzen ſich auf dieſelbe Weiſe wie die Oxydulſalze.

Ihre wäſſerige Auflöſung (der leichter auflöslichen, namentlich die des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds) wird gefällt:

1) metalliſch durch Kupfer, ſchwieriger durch Zink; durch phosphorige Säure, in geringer Menge zugeſetzt, in Oxydulſalze verwandelt, in größerer Menge metalliſch — eben ſo durch ſalzſaure Zinnoxydulauflöſung.

2) Durch reine fixe Alkalien erſt röthlichgelb, oder ziegelroth als baſiſches Salz — bei einem Ueberſchuſſe des Laugenſalzes citronengelb als Hydrat — eben

weil durch die feinere Vertheilung der Theilchen im Waſſer die Einwirkung des Laugenſalzes der Auflöſung auf das baſiſche Salz begünſtigt wird.

ſo durch Kalkwaſſer nur bis zu 1000facher Verdünnung noch opaliſirend.

3) Durch reines Ammoniak weiß, als baſiſches Doppelſalz.

4) Durch kohlenſaure fixe Alkalien mehr braunroth.

5) Durch kohlenſ. Ammoniak weiß.

6) Durch Salzſäure und ſalzſaure Alkalien nicht gefällt.

7) Durch phosphorſaure Alkalien weiß; doch nur bis zu 500facher Verdünnung.

8) Durch kleeſaure Alkalien nicht getrübt.

9) Durch blauſaures Eiſenkali weiß.

10) Durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien erſt in Oxydulſalze verwandelt, und bei nicht zu verdünnter Auflöſung dann weiß gefällt, bei mehrerem Zuſatz des Fällungsmittels ſchwarz zu Schwefelqueckſilber.

11) Durch Galläpfeltinctur orange.

Queckſilberverbindungen geben ſich dadurch zu erkennen, daß man ſie mit Eiſenfeile gemengt in einer an dem einen Ende zugeſchmelzten Glasröhre erhitzt. Das Queckſilber wird reducirt, und ſammelt ſich in dem kältern Theile der Röhre als ein grauer Beſchlag, der zu kleinen Metalltropfen zuſammengebracht werden kann.

302. Quantitative Beſtimmung.

Man kann dreierlei Methoden zur Beſtimmung der Menge des Queckſilbers befolgen, welche jedoch vorausſetzen, daß es ſich in einer Säure (am beſten in Salpeterſäure) aufgelöſt befinde.

1) Die Reductions-Methode:

a) durch Kupfer, führt nicht ganz ſicher zum Zweck, weil das Queckſilber ſich zu feſt damit verbindet;

b) durch Eiſen, gelingt nur unvollkommen und iſt auch darum nicht zu empfehlen, weil ſich daſſelbe als baſiſches Salz mit der Salpeterſäure niederſchlägt;

c) durch ſalzſaure Zinnoxydulauflöſung, beſonders bei Unterſtützung durch die Wärme und hinlänglicher Concentration der Auflöſung — verdient vor den beiden erſtern in jeder Hinſicht den Vorzug. Man muß ſich beim Trocknen des Filters vor zu ſtarker Hitze hüten.

2) Die Niederſchlagung zu ſalzſaurem Queckſilberoxydul vermittelſt des Zuſatzes von Salzſäure oder Kochſalz. Dieſe Methode iſt nur ſicher, wenn das Queckſilber bloß als Oxydul ſich in der Auflöſung befindet, und etwa zur Beſtimmung der Menge des Oxyduls in einer Auflöſung, welche zugleich Oxyd enthält.

3) Durch fixe ätzende Alkalien als Queckſilberoxydul oder Oxyd gefällt, und dann in der Hitze zu Queckſilber reducirt, das man in der Vorlage ſammelt. Die Schwierigkeit hierbei iſt nur, daß ein nicht geringer Theil des Queckſilbers ſich an den Hals der Retorte in kleinen Tröpfchen anlegt, die man erſt zuſammenbringen muß.

Die Niederſchlagung zu Schwefelqueckſilber iſt darum nicht anwendbar, weil das Queckſilberoxyd ſich erſt in Oxydul verwandelt, und der Schwefel des dazu verwendeten Schwefelwaſſerſtoffs für ſich niederfällt, ohne ſich mit Queckſilber zu Schwefelqueckſilber verbunden zu haben.

303. Natürliche einfache Verbindungen des Queckſilbers mit Metallen, Schwefel, Salzſäure, und Trennung von denſelben.

1) Natürliches Queckſilber=Amalgam. Das Amalgam wird in eine hinlänglich (etwa anderthalb Fuß) lange, unten zugeſchmelzte Barometerröhre hineingebracht, und das untere Ende über der Weingeiſtlampe hinlänglich erhitzt. Das Queckſilber ſammelt ſich im obern Theile der Röhre, das Silber bleibt zurück, beim kryſtalliſirten Amalgam in der unveränderten Geſtalt der Kryſtalle. Es iſt eine Verbindung von feſter Proportion. Ag. Hg.² *)

2) Zinnober. Durch die ſchwache blaue Flamme, und durch die gänzliche Verflüchtigung vor dem Löthrohre unter dem Geruche der ſchwefligen Säure, verbunden mit der kirſchrothen oder ſcharlachrothen Farbe, leicht von allen übrigen Subſtanzen zu unterſcheiden. Die Zerlegung wird am beſten durch Salpeterſalzſäure, aus 5 Theilen Salzſäure von 1125 und einem Theile Salpeterſäure von 1235 zuſammengeſetzt, wovon man das 6fache Gewicht nimmt, bewirkt, wobei, wenn man die Salzſäure zuerſt einwirken läßt, ein kleiner Theil Schwefel als Schwefelwaſſerſtoffgas entweicht. Der größere Theil des Schwefels ſcheidet ſich hierbei unzerſetzt aus, ein Theil verwandelt ſich in Schwefelſäure, welche aus der erhaltenen Queckſilberauflöſung durch ſalzſ. Baryt niedergeſchlagen und zu Schwefel berechnet wird. Das Queckſilber kann dann noch beſonders durch ſtarkes Erhitzen einer andern Portion des Zinnobers mit der Hälfte Eiſenfeile abgeſchieden werden. So zerlegte Klapr. zwei Arten Zinnober, und fand nahe das gleiche Verhält=

*) Klapr. Beitr. I. 182.

niß der Beſtandtheile. Die Formel iſt dieſem gemäß HgS^2. Einer noch feinern Analyſe iſt es noch anheimgeſtellt, ob der Zinnober als zu den Blenden gehörig einen Antheil Queckſilberoxyd enthält. Der Unterſchied zwiſchen lichtem und dunklem Zinnober ſcheint bloß auf der verſchiedenen Aggregation und auch mechaniſch eingemengten Theilen zu beruhen.

3) Queckſilberlebererz. Iſt in ſeiner weſentlichen chemiſchen Conſtitution vom Zinnober nicht verſchieden, dagegen durch innige Mengung mit Kohle, Alaunerde, Eiſenoxyd in ſeinen phyſiſchen Eigenſchaften merklich verändert. Die Kohle beſtimmt bei Behandlung des Erzes für ſich eine theilweiſe Zerſetzung, es ging in Klaproth's zerlegendem Verſuche etwas metalliſches Queckſilber über, und im Halſe der Retorte fand ſich ein Gemenge von fettig feuchtem Queckſilbermohr, Queckſilberkügelchen, einige Spießchen von Zinnober, bloß im hintern Theile der Retorte ein feſter Sublimat von Zinnober, der Rückſtand war ein ſchwarzes lockeres Rußkohlenpulver, das eingeäſchert Alaunerde und Eiſenoxyd hinterließ.

4) Natürliches Queckſilberhornerz, ſalzſaures Queckſilberoxyd. Verflüchtigt ſich gänzlich vor dem Löthrohre und giebt im Kolben mit kohlenſäuerlichem Natron Queckſilberkügelchen.

Durch Kochen mit kohlenſäuerlicher Kaliauflöſung wird es am beſten zerſetzt, und das wohl getrocknete Queckſilberoxyd zu Queckſilber reducirt.

Die Formel iſt $\ddot{H}g\ddot{M}^2$.

304. Zuſammengeſetztere Verbindungen des Queckſilbers. Künſtliche Amalgame.

Klaproth fand in dem derben Graugültigerz

von Poratſch *) Queckſilber, das durch ſtarke Erhitzung des Erzes in einer Glasretorte großentheils metalliſch und zum Theil als Zinnober abgetrennt wurde, und ſo beſtimmt werden konnte. Die künſtlichen Verbindungen des Queckſilbers mit andern Metallen (Amalgame) ſind nach der Menge des erſtern flüſſig oder mehr zähe, auch wohl feſt. Sie können alle durch bloße Hitze in einer Glasretorte über einer gut ziehenden Weingeiſtlampe zerlegt werden. Der Schnabel der Retorte muß in das Waſſer einer Vorlage eintauchen, damit nichts von Queckſilber in Dunſtgeſtalt entweichen könne. Indeſſen ſcheint Zink und Antimon zu einem kleinen Theile mit übergeführt werden zu können.

IV. Kupfer.

305. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Roth, ſtark glänzend, ſehr hart und elaſtiſch, ſtark klingend, ſehr zähe und dehnbar, von hackigem Bruch, das geſchmolzene von 8,788, das zu Drath ausgezogene von 8,878 ſpec. Gew., ſchmelzbar erſt in einer der Weißglühehitze nahe kommenden Rothglühehitze bei 27° Wedgw., dabei ein grünlichblaues Anſehen erhaltend; in noch größerer Hitze ſoll es zum Sieden kommen, mit ſehr hellem grünlichen Lichte verbrennen, und ſich als Oxyd anlegen (Gmelin) **).

Das Kupfer verändert ſich nicht bei der gewöhnlichen Temperatur an der trockenen Luft, bis zum Glü-

*) Beiträge IV. S. 62.

**) Vor dem Knallgasgebläſe brannte indeſſen ein Kupferdrath nicht, ſondern ſchmolz bloß. Gilb. Ann. XXV. S. 22.

hen erhitzt überzieht es ſich mit einer erſt gelben, dann violetten, endlich ſchwarzen Rinde, welche beim Erkalten in Schuppen abfällt, beſonders beim raſchen Abkühlen durch Waſſer, ſogenannter Kupferhammerſchlag oder Kupferoxyd.

Kömmt Kupfer mit Waſſer und Luft zugleich in Berührung, ſo oxydirt es ſich auch bei gewöhnlicher Temperatur, indem die Kohlenſäure mit thätig iſt, es bildet ſich ſogenannter Kupferroſt oder Grünſpan, ein gewäſſertes kohlenſaures Kupferoxyd.

Das Kupfer bildet zwei Oxyde:

1) Oxydul oder Protoxyd. Das künſtlich bereitete als braunrothes Pulver erſcheinend, beim Erhitzen vorübergehend mehr bläulichgrau ſich färbend, in der Natur das rothe Kupfererz darſtellend.

2) Oxyd oder Deutoxyd. Bräunlich ſchwarze, ſpröde Schuppen oder bräunlich ſchwarzes Pulver darſtellend, durch Erhitzen vorübergehend reiner ſchwarz erſcheinend.

Thenard hat durch Uebergießen des Kupferoxyds mit Waſſerſtoffſuperoxyd, das nur ſein 8faches Volumen Sauerſtoff enthält, ein Hyperoxyd von dunkelgelbbrauner Farbe dargeſtellt, das aber ſehr leicht in Sauerſtoffgas und Oxyd zerfällt, und dem Analytiker nicht vorkommen wird.

Für ſich im Oxydationsfeuer vor dem Löthrohre behandelt, ſchmilzt das Oxyd zu einer ſchwarzen Kugel, die ſich bald auf der Kohle ausbreitet, und auf der Unterſeite reducirt wird. Im Reductionsfeuer, in einer Temperatur, wobei das Kupfer noch nicht ſchmilzt, wird es reducirt, und leuchtet mit dem metalliſchen Glanze des Kupfers, ſobald aber das Blaſen aufhört, ſo oxydirt ſich die Oberfläche augenblicklich, und wird ſchwarz oder

braun. Bei ſtärkerer Hitze ſchmilzt es zu einem Kupferkorne. Vom Borax wird es leicht zu einem ſchönen grünen Glaſe aufgelöſt (bei Verunreinigung des Kupfers mit Eiſen mehr dunkelbraun), das im Reductionsfeuer farblos wird, aber in dem Augenblicke, in welchem das Glas geſteht, eine zinnoberrothe Farbe annimmt (von Kupferoxydul) und undurchſichtig wird). Bei mehrerm Oxyde wird ein Theil zu einem geſchmolzenen Korn reducirt, das man durch Entzweiſchlagen des Glaſes erhält. Die rothe Farbe der Glasflüſſe wird um ſo ſicherer zum Vorſchein kommen, wenn man auf die Perle ein Stückchen Zinn legt.

Das Kupferoxydul bildet mit dem Waſſer ein Hydrat, pulverig, von pomeranzengelber Farbe, das ſich an der Luft bald in Kupferoxydhydrat verwandelt. Das Kupferoxydhydrat erſcheint nach dem Trocknen in grünlichblauen zerreiblichen Stücken, von muſchligem Bruch — ſchmeckt ſtark metalliſch.

Die wirkſamſten Auflöſungsmittel des Kupfers ſind die Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure. Die concentrirte Schwefelſäure wirkt in gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Kupfer, dagegen oxydirt es daſſelbe und löſt es auf unter Mitwirkung der Hitze. Salzſäure greift auch in der Hitze das reine Kupfer nicht an.

Das Kupferoxydul bildet nur mit einigen wenigen Säuren (Salzſäure, Schwefelſäure) Salze, bei Verbindung mit den meiſten zerfällt es in Metall und Kupferoxyd, oder es oxydirt ſich vollſtändig auf Koſten der Säure — daher kommen dem Analytiker nicht leicht Kupferoxydulſalze vor, die ſich übrigens dadurch karakteriſiren, daß aus ihrer Auflöſung durch Ammoniak ein pomeranzengelbes Pulver gefällt wird, das in einem Ueberſchuſſe deſſelben ſich zu einer farb-

loſen Flüſſigkeit auflöſt, die an der Luft blau wird. Durch das blauſaure Eiſenkali werden ſie weiß gefällt.

Die Kupferoxydſalze ſind im waſſerhaltigen Zuſtande blau oder grün gefärbt, die meiſten im Waſſer leicht auflöslich, und ſchmecken alsdann höchſt widrig metalliſch. Ihre Auflöſung wird gefällt:

1) durch Kobalt, Eiſen, Zink, Cadmium, Blei, und zum Theil auch durch Phosphor metalliſch;

2) durch reine fixe Alkalien, in geringer Menge hinzugeſetzt, hellgrün (baſiſches Salz), bis zur Entziehung aller Säure hinzugeſetzt, himmelblau zu Hydrat, welches bei Erhitzung unter Waſſerverluſt ſich zu braunem Oxyd verwandelt, aber nur unter der Bedingung, daß es noch mit Kali in Berührung iſt (das Hydrat, für ſich in reinem Waſſer auch bis zum Kochen erhitzt, verändert ſich nicht);

3) durch Ammoniak eben ſo, aber im Ueberſchuſſe deſſelben ſich bei hinlänglicher Concentration zur geſättigten laſurblauen Flüſſigkeit auflöſend, die bei $\frac{1}{2000}$ Kupferoxyd eben noch ſichtbar gefärbt iſt *).

4) durch kohlenſaure Alkalien hellgrün, aber durch Erhitzen gleichfalls wie in 2) ſich in ſchwärzliches Oxyd verwandelnd, in einem Ueberſchuſſe ſich zur blauen Flüſſigkeit wieder auflöſend, doch in einem viel geringern Verhältniſſe als im kohlenſ. Ammoniak.

5) durch kohlenſaures Ammoniak eben ſo,

*) Nach einigen Verſuchen ſcheint ganz reines Kupferoxyd in ganz reinem Ammoniak nicht auflöslich, ſondern nur durch Hülfe von etwas Kohlenſäure. Eine Auflöſung des Kupferoxyds im Ammoniak ſcheint durch Aetzkali oder Natron niedergeſchlagen zu werden, dadurch daß dieſe die Kohlenſäure anziehen (vgl. Tr. N. J. d. Ph. VII. 2. 163).

in einem Ueberſchuſſe deſſelben ſich zur laſurblauen Flüſſigkeit wieder in großem Verhältniß auflöſend;

6) durch kleeſaure Laugenſalze bläulichweiß, fein pulverig, doch nur bei wenigſtens $\frac{1}{300}$ Gehalt der Auflöſung an Kupferoxyd.

7) durch blauſaures Eiſenkali braunroth, flockig, bei $\frac{1}{200000}$ Gehalt an Kupferoxyd eben noch ſchwach röthlich gefärbt;

8) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien bräunlich ſchwarz, bei $\frac{1}{100000}$ Gehalt an Kupferoxyd die Auflöſung eben noch bräunlich gefärbt;

9) durch Galläpfeltinctur bei nicht zu vorwaltender Säure braun, doch nicht mehr bei einem geringern Gehalte als $\frac{1}{1000}$ an Kupferoxyd.

306. Quantitative Beſtimmung.

Um die Menge des Kupfers zu beſtimmen, muß es vorher in Säuren aufgelöſt ſeyn, am beſten in Salpeterſäure, oder auch in Schwefelſäure. Die ſicherſte Methode iſt

1) Niederſchlagung als Kupferoxyd durch ätzendes Kali oder Natron. Man muß dieſe Laugenſalze ſo ätzend als möglich anwenden, weil das Kupferoxyd in den kohlenſauren Laugenſalzen auflöslich iſt; auch muß, wenn die Fällung gut geſchehen ſoll, der Säureüberſchuß durch Abrauchen vorher entfernt werden; endlich muß die Auflöſung aufgekocht werden, was vorzüglich bei Auflöſung in Salpeterſäure nöthig iſt, da ſich hiebei gewöhnlich etwas Ammoniak *) bildet, in

*) Dieß bemerkt Vauquelin ausdrücklich in ſeinen Bemerkungen über die Zerlegung des Meſſings. Scher. Allg. J. d. Ch. III. 338 und Bucholz fand bei der Behandlung des Zinns mit Salpeterſäure gleichfalls Ammoniakbildung. N. Allg. J. d. Ch. III. 426.

welchem ein Theil Kupferoxyd aufgelöſt bleiben könnte, was durch das Aufkochen verjagt wird, endlich darf die Auflöſung nicht verdünnt ſeyn. Vauquelin ſchreibt bloß das Trocknen des Kupferoxyds vor, es muß aber geglüht werden, um alle Kohlenſäure, die es angezogen haben könnte, zu verjagen. Berzelius zieht bei dieſer Art zu verfahren vor, ſtatt das Aetzkali ſogleich anzuwenden, die überſchüſſige Säure erſt abzudampfen, und die Flüſſigkeit mit gerade ſo viel Ammoniak, als nöthig iſt, um das Kupferoxyd wieder aufzulöſen, zu verſetzen, worauf erſt die Auflöſung von kauſtiſchem Kali zugeſetzt wird, bis das Kupferoxyd niedergeſchlagen iſt, und die Flüſſigkeit ihre Farbe verloren hat. Ohne Zuſatz von Ammoniak iſt der Niederſchlag ſchleimig und läßt ſich nur langſam auswaſchen, aber auf die letztere Art fällt er körnig und ſchwer nieder, und iſt leicht auszuwaſchen.

100 = 79,83, in runder Zahl
= 80 Metall.

2) Abſcheidung im metalliſchen Zuſtande durch Zink oder Eiſen mit Beobachtung aller in §. 275. angegebenen Vorſichtsmaßregeln. Der Zink verdient Vorzüge, weil ſich die zuerſt unmittelbar ſich an ihn anhängende Kupferhaut leichter abtrennen läßt, als beim Eiſen, und faſt alles Kupfer in feinen Blättchen ſchnell bei der leiſeſten Berührung zu Boden fällt. Um ſich zu überzeugen, daß alles Kupfer ausgeſchieden iſt, prüft man die Flüſſigkeit mit Schwefelwaſſerſtoff. Gleich nach beendigter Fällung wird filtrirt, das metalliſche Kupfer ſchnell ausgewaſchen, und auf Löſchpapier nicht in der Wärme getrocknet, damit es ſich nicht oxydire. Wollte man ſtatt durch Zink mit Eiſen das Kupfer metalliſch ausſcheiden, ſo muß man folgendermaßen verfahren: Die

Kupferauflöſung wird mit Schwefelſäure verſetzt, und wenn ſie Salpeterſäure enthielt, wird ſie zur völligen Verjagung dieſer Säure abgedampft, worauf man ſie mit Waſſer verdünnt und zum Kochen erhitzt. Sobald die Flüſſigkeit kocht, ſtellt man eine blankgefeilte Eiſenſcheibe, oder am beſten einen mit verdünnter Schwefelſäure gereinigten, etwas breiten Streifen Eiſenblech ein, und ſetzt die Digeſtion fort, bis das Kupfer ausgefällt iſt. Das Kupfer wird vom Eiſen abgenommen, darauf mit Waſſer ausgekocht, getrocknet, und dann in einen paſſenden Glasapparat gelegt, erſt in einem Strom von atmosph. Luft, um die vom Eiſen abgeſetzte Kohle zu verbrennen, und dann zur Reduction des entſtandenen Kupferoxyds in Waſſerſtoffgas geglüht, nachher in dieſem der Abkühlung überlaſſen, und dann gewogen; wäſcht man das Kupfer auf dem Filtrum, und verbrennt letzteres nachher mit dem, was ſich nicht abnehmen läßt, ſo erhält man ein wenig von einem Kupferſilicat, welches vom Waſſerſtoffgas nicht vollſtändig reducirt wird, und welches man, nach Abzug der Aſche des Papiers, am beſten als Kupferoxyd in Rechnung zieht. (Berz. vgl. mit Dumenil in Schw. N. R. III. 445.)

100 = 112,5 Oxydul) in runden Zahlen
= 125 Oxyd)

3) Unter gewiſſen Umſtänden kann man das Kupfer auch als Schwefelkupfer durch Schwefelwaſſerſtoff ausſcheiden, das erhaltene Schwefelkupfer dann wieder in Salpeterſäure auflöſen, und die Menge des Kupfers auf die in No. 1 oder 2 angegebene Methode beſtimmen. Man kann auch nach Berzel. Rath *) eine kleine Retorte (man bläſt ſich dergleichen am beſten aus Ba-

*) Schw. N. J. II. 172.

rometerröhren) mit dem Niederſchlag ganz anfüllen, und bis zum Glühen erhitzen. Den Rückſtand bringt man dann als einfaches Schwefelkupfer in Rechnung.

307. In der Natur vorkommende einfachere Verbindungen des Kupfers mit Metallen und Metalloiden. Schwefelkupfer (Glanzkupfer). Schwefelkupfer — Eiſen (Kupferkies). Selenkupfer. Trennung des Kupfers vom Eiſen.

Das metalliſche Kupfer, wie es in der Natur vorkömmt, hat alle Eigenſchaften des reinen Kupfers.

Mit Schwefel verbunden bildet es den ſogenannten Kupferglanz. Vor dem Löthrohre in der Orydationsflamme verbreitet er den Geruch von ſchwefliger Säure, ſchmilzt leicht und kocht, ſetzt aber kein Kupferkorn ab, eben ſo wenig in der innern Flamme. Die Zerlegung geſchieht wie die der meiſten Schwefelmetalle. Salzſäure wirkt nicht darauf, durch Salpeterſäure, noch beſſer durch Salpeterſalzſäure, geſchieht die vollſtändige Aufſchließung, der Schwefel bleibt zurück. Kl. verſäumte in den Analyſen, die er mit zwei Arten Kupferglanz vornahm, die Auflöſung auf Schwefelſäure zu unterſuchen, es zeigte ſich auch ein Verluſt von 1 pCt. *). Die Analyſe gab in dem einen Falle ein größeres Verhältniß von Schwefel, als nach der Proportionenlehre erwartet werden ſollte, nehmlich gegen 76,5 Kupfer 22 Schwefel. Die Formel iſt Cu S.

Der Kupferkies iſt eine chemiſche Verbindung des Schwefelkupfers mit Schwefeleiſen, jedoch in veränderlicher Proportion. Vor dem Löthrohre für ſich auf der Kohle, läuft er bei der erſten Wirkung der Hitze

*) Beiträge IV. S. 39.

dunkel an, und wird ſchwarz, aber roth, wenn er kalt geworden. Er ſchmilzt leichter als Kupferglas zu einem Korne, das, nachdem einige Zeit darauf geblaſen worden, vom Magnete angezogen wird. Hat man durch hinlängliches Röſten in der offnen Röhre allen Schwefel, der als ſchweflige Säure entweicht, verjagt, ſo erhält man durch Behandlung mit kohlenſ. Natron auf der Kohle beide Metalle abgeſondert.

Trennung des Kupfers vom Eiſen.

Die Scheidung des Kupfers vom Eiſen, mit welchem es im Buntkupfererz und in den Schwefelkieſen, ohne daß ſonſt ein fremdes Metall mit verbunden wäre, vorkömmt, geſchieht am beſten durch Auflöſung in Salpeterſalzſäure, wodurch das Eiſen auf das Maximum oxydirt wird, und Niederſchlagung durch Ammoniak in ſolchem Ueberſchuſſe, daß das Kupferoxyd ſich wieder auflöſt. Scheint das Eiſenoxyd durch die blaue Auflöſung grün durch, ſo iſt die Auflöſung vollendet. Das Eiſenoxyd wird dann geglüht. Da die Trennung des Kupfers aus der ammoniakaliſchen Auflöſung umſtändlich iſt, ſo kann man auch die Auflöſung in zwei Portionen theilen, aus der einen das Kupfer durch Eiſen niederſchlagen, aus der andern das Eiſen durch Ammoniak im Ueberſchuſſe, um das Kupferoxyd wieder aufzulöſen. —

Iſt wenig Kupfer mit viel Eiſen verbunden, ſo kann man ſich auch des Schwefelwaſſerſtoffes bedienen, wodurch man einen Niederſchlag von Schwefelkupfer erhält, den man aber, da bei Anweſenheit des Eiſens im Maximum der Oxydation in der Auflöſung zugleich Schwefel mit niederfällt, in Salpeter- oder Salzſäure auflöſen und dann weiter auf Kupfer unterſuchen muß.

Der vollkommene meſſinggelbe, kryſtalliſirte Kupferkies iſt eine Verbindung von einem Antheile Schwefelkupfer mit einem Antheile Schwefeleiſen im Minimo = $FeS^2 + CuS$, in andern Kupferkieſen ſcheinen mehrere Antheile Schwefelkupfer mit einem Antheil Schwefeleiſen verbunden. Die Berechnung geſchieht leicht nach der oben angegebenen Anleitung. In den Reſultaten der Analyſe des Buntkupfererzes hat Kl. *) den Verluſt von 4 pCt. als Sauerſtoff in Rechnung gebracht, und leitet von der die ganze Maſſe betroffenen Oxydation die durch dieſelbe verbreiteten bunten Farben ab.

Selenkupfer iſt eine große Seltenheit, und bis jetzt nur in Schweden gefunden worden. Für ſich auf Kohle ſchmilzt es zu einer grauen, etwas geſchmeidigen Kugel, und riecht dabei ſehr ſtark nach Selenium. In der Röhre erhitzt, ſublimirt ſich das Selenium in Form eines rothen Pulvers.

Die Zerlegung geſchieht nach der 281 angezeigten Methode.

308. Mehrfache Verbindungen des Kupfers mit Metallen und Schwefel. Kupferfahlerze. Trennung des Kupfers von Silber, Blei, Eiſen, Spießglanz und Arſenik.

Im Kapitel vom Silber beim Weißgültigerz iſt bereits die Methode, das Kupfer vom Silber, Eiſen, Spießglanz und Schwefel zu trennen, genau angegeben worden. Aber es kommen ſolche Kupfererze vor, in welchen der Arſenik einen Beſtandtheil neben dem Schwefel ausmacht, und ihre Zerlegung macht beſondere Schwierigkeit. Ihren Arſenikgehalt geben ſie durch den weißen, mit Knoblauchgeruch verbundenen, Dampf vor dem Löthrohre leicht zu erkennen.

*) Beiträge II. 283.

Klaproth hat ſolche Fahlerze unterſucht, den Arſenik- und Schwefel-Gehalt aber nur durch Annäherung beſtimmt, indem er theils durch Glühen für ſich allein, theils mit der Hälfte Kohlenpulver in Retorten, den Schwefel und Arſenik verjagte. Erſt ging etwas gelber Schwefel, dann viel Rauſchgelb mit granatrother Farbe, zuletzt wirklicher gediegener Arſenik über, der ſich als eine kryſtalliniſche Metallrinde von glänzend zinnweißer Farbe anlegte. Beim Röſten an der Luft verflüchtigte ſich noch etwas Arſenik, und da nun zugleich Oxydation eintrat, ſo konnte nicht einmal durch Abziehen des Gewichts des Rückſtandes vom Gewichte des Ganzen die Menge des Verflüchtigten beſtimmt werden. In einem andern Verſuche, wo ſogleich Kohle zugeſetzt wurde, erhielt Kl. neben metalliſchem Arſenik eine geſloſſene dunkelrothbraune opake Maſſe von metalliſchem Glanze, die er durch Behandlung mit Kalilauge zu zerſetzen ſuchte, aber es war ein Theil Arſenik mit aufgelöſt worden, wie das ungefärbte Anſehen der Lauge, und die eigelbe Farbe des Niederſchlags durch Säuren bewies. Auch war etwas Feuchtigkeit und widrig riechendes Gas (Arſenik-Waſſerſtoffgas) übergegangen. Die genauere Zerlegung kann daher nur nach der Methode, die wir bei den Kobalt- und Nickelerzen näher betrachten werden, zu Stande kommen. Dieſe Fahlerze ſcheinen mehr durch eine Auflöſungsverwandtſchaft zu Stande gekommene Zuſammenſchmelzungen von Arſenikeiſen mit Schwefelkupfer in mannichfaltigen Verhältniſſen, als chemiſche Verbindungen von feſten Proportionen zu ſeyn. Wenigſtens weichen ſie darin weſentlich von andern Schwefelarſenik-Verbindungen ab, daß hier zwei elektropoſitive Metalle (Eiſen und Kupfer) zugleich vorkommen.

309. Natürliche Kupferoxyde.

Sie ſind an den oben bereits angegebenen Merkmalen leicht zu erkennen.

Das ſogenannte Rothkupfererz iſt Oxydul, dem öfters metalliſches Kupfer eingemengt iſt. Salzſäure löſt erſteres auf mit dunkelbrauner Farbe, läßt das Kupfer in kryſtalliniſchen Körnern zurück. Oxydirt man alsdann durch Salpeterſäure, und ſchlägt man das Kupfer metalliſch nieder, ſo kann man aus dem fehlenden Gewichte die Menge des Sauerſtoffs berechnen *).

Die ſogenannte Kupferſchwärze iſt Oxyd, ſcheint aber auch andere Oxyde (Mangan) eingemengt zu halten. Die Auflöslichkeit im Ammoniak mit blauer Farbe karakteriſirt ſie ſchon hinlänglich.

310. Verbindungen des Kupferoxyds mit Säuren. Kupferſalze im weiteſten Sinne. Schwefelſaures und ſalzſaures Kupfer.

Das Kupferoxyd kömmt in der Natur mit Schwefelſäure, Salzſäure, Kohlenſäure, Phosphorſäure und Arſenikſäure verbunden vor, und bildet damit wahre ſalzige Verbindungen von ſehr beſtimmten Proportionen.

Die Kupferſalze verhalten ſich im allgemeinen gegen die Glasflüſſe wie das Kupferoxyd — mit kohlenſäuerlichem Natron vor dem Löthrohr behandelt können ſie zu metalliſchem Kupfer reducirt werden, das ſich leicht erkennen läßt, wenn man den Theil der Kohle, auf welchem die Probe gemacht worden, bis zu einer gewiſſen Tiefe ausgräbt und das Kohlenpulver mit Waſſer ſchlemmt. Das kleinſte Partikelchen Kupfermetall wird ſich dann an ſeiner rothen Farbe erkennen laſ-

*) Kl. Beitr. IV. S. 29.

ſen, wenn man mit dem Piſtill daſſelbe auf dem Boden der Schale, in welcher das Abſchlemmen des Kohlenpulvers geſchah, zerrieben hat.

Für ihre Zerlegung gilt alles, was im allgemeinen von der Analyſe der Salze bereits umſtändlich vorgetragen worden iſt.

1) Schwefelſaures Kupfer. Von den in der Natur vorkommenden Salzen iſt nur das ſchwefelſaure Kupfer ein Salz im engern Sinne, nehmlich auflöslich im Waſſer. Die Säure, Baſe und Waſſer werden auf die bekannte Weiſe beſtimmt — eben ſo die Vereinigung mit ſchwefelſ. Eiſen durch die angegebene Trennung des letztern.

Es iſt $\ddot{Cu}\dddot{S}^2$.

2) Salzſaures Kupfer. Karakteriſirt ſich durch die ſchöne, lebhaft blaue und grüne Flamme, die es der Flamme des Löthrohrs mittheilt, wobei ein Kupferkorn zurückbleibt.

Als baſiſches Salz iſt es unauflöslich im Waſſer, löſt ſich aber ruhig in der Salpeterſäure mit blauer Farbe auf. Die Salzſäure wird durch ſalpeterſ. Silber beſtimmt, das Kupfer metalliſch abgeſchieden, und nach ſeiner bekannten Miſchung in Oxyd verwandelt. Das Kryſtallwaſſer wird auf die bekannte Weiſe beſtimmt. Es iſt ein baſiſches Salz, in welchem das Oxyd gegen die Salzſäure 8 mal ſo viel beträgt als in dem neutralen Salze, und das daher durch die Formel dargeſtellt werden kann

$$\ddot{Cu}^4 \ddot{M} + 8\ Aq.$$

311. 3) Phosphorſaures Kupfer. Beſtimmung der Phosphorſäure.

Vor dem Löthrohre färbt daſſelbe für ſich allein

nicht die Flamme, wird ſchwarz und ſchmilzt mit ſchwarzer Farbe ein Korn bildend, in dem man eine kleine metalliſche Kupferkugel ſieht, und welche nach dem Erkalten mit röthlichgrauem matten Metallglanze überzogen iſt.

In der Salpeterſäure löſt es ſich mit himmelblauer Farbe leicht auf. Klaproth *) beſtimmte nach vorhergängiger Wegnahme der überſchüſſigen Säure durch Kali den Gehalt an Phosphorſäure durch Niederſchlagung mit eſſigſaurem Blei. Daß der Niederſchlag phosphorſaures Blei ſey, erkennt man an ſeinem Verhalten vor dem Löthrohre (ſ. phosphorſ. Blei). Um die Miſchung des phosphorſauren Bleis ſelbſt genau zu beſtimmen, bereitete er ſich erſt durch Verbrennen des Phosphors reine Phosphorſäure, löſte in einem beſtimmten Quantum der mit Waſſer verdünnten Säure ſo viel reinen Marmor auf, als ſich darin auflöſte, rauchte ab, glühte und beſtimmte die Menge der Phosphorſäure durch Abzug der Menge des Kalks, welchen der Marmor geliefert, vom Gewichte des Ganzen. So lernte er den Gehalt ſeiner flüſſigen Phosphorſäure an reeller trockener Säure kennen. Von dieſer verdünnte er nun eine beſtimmte Menge mit Waſſer, und ſchlug ſo lange mit eſſigſaurem Blei nieder, als noch Trübung erfolgte. Die Menge des ſo erhaltenen getrockneten phosphorſauren Bleis mußte demnach jene Menge trockener Phosphorſäure enthalten. 350 enthielten 78,5 und alſo 100 = 22,4.

Berzelius giebt den Gehalt zu 24,24 an.

Eine Hauptfrage iſt nun allerdings für die analytiſche Chemie, ob man die Bedingungen ſo einrichten kann,

---

*) Beiträge III. 201.

daß man ein phosphorſaures Blei von gleichen beſtimmten Verhältniſſen der Beſtandtheile erhält; würde es nur ein einziges phosphorſaures Bleioxyd geben, ſo hätte die Sache keine Schwierigkeit, aber bekanntlich giebt es mehrere phosphorſaure Bleiſalze, wie Berzelius bewieſen hat *), nehmlich ein neutrales, ein ſaures und ein baſiſches. Ich habe indeſſen gefunden, daß, wenn die Salpeterſäure ein phosphorſ. Salz enthält (ſey nun die Baſis ein Metalloxyd, oder eine Erde, oder auch ein Laugenſalz wie Kalk oder Baryt), das eſſigſaure Blei, wenn man nur vorher ſo viel möglich neutraliſirt hat, mit der Phosphorſäure im allgemeinen ſtets in demſelben Verhältniſſe, nehmlich zum neutralen Salze, zuſammentritt. Auch löſt die freiwerdende Eſſigſäure von dem Niederſchlage ſo gut wie nichts auf. Zum Ueberfluſſe könnte man das phosphorſaure Salz glühen, und durch Digeſtion mit Schwefelſäure, welche man mit ihrem 4fachen Gewichte Waſſer vorher verdünnt hat, zerſetzen, aus dem erhaltenen geglühten ſchwefelſauren Bleioxyd die Menge dieſes letzteren, und durch Abzug ſeines Gewichts vom Gewichte des phosphorſ. Salzes die Menge der Phosphorſäure beſtimmen. Die Unſicherheit, welche bei obigem Verfahren daher rühren könnte, daß ein Antheil Salpeterſäure mit Blei verbunden als ſalpeterſaures Blei zugleich mit dem phosphorſauren Blei niederfiele, kann hier nicht eintreten, weil dieſes Doppelſalz (mit zweifacher Säure) ſich nie bildet, wenn das ſalpeterſaure Blei durch Phosphorſäure oder ein phosphorſaures Salz zerſetzt wird. — Noch muß bei dieſer Beſtimmung der Phosphorſäure durch das eſſigſ. Blei die Vorſicht beobachtet werden, daß die Auflöſung des letzteren mit

*) Verſuche u. ſ. w. in Schw. XXIII. 130.

Waſſer hinlänglich verſetzt ſey, um durch einen Zuſatz des letzteren nicht weiter getrübt zu werden.

312. 4) Kohlenſaures Kupferoxyd. Zwei Arten deſſelben.

Das Kupferoxyd ſtellt, mit Kohlenſäure verbunden, zwei merkwürdige Verbindungen dar, die in ihren phyſiſchen Eigenſchaften, beſonders der Farbe, Kryſtalliſation, merklich von einander abweichen, die blaue Kupferlaſur und den grünen Malachit. Durch Auflöſung in Säuren, namentlich in Schwefelſäure, wird die Kohlenſäure ausgetrieben, und aus dem erlittenen Gewichtsverluſte ihre Menge beſtimmt. Was beim Glühen mehr an Gewicht verloren geht, iſt Waſſer, das man auch beſonders auffangen könnte. Das zurück Gebliebene iſt Kupferoxyd. Etwa beigemiſchtes Eiſen würde auf die oben angegebene Weiſe getrennt werden. So zerlegte Klaproth beide kohlenſaure Kupferſalze *). Um die wahre chemiſche Konſtitution dieſer beiden Subſtanzen und ihre Verſchiedenheit von einander auszumitteln, ſind einige Erwägungen nöthig, welche Berz. **) näher entwickelt hat. Die Miſchung des Malachits iſt nicht problematiſch — ſie ſtimmt im weſentlichen mit der des künſtlich bereiteten kohlenſ. Kupferoxyds überein, und iſt mit andern kohlenſ. Salzen verglichen, ein Subcarbonas. Dagegen ſteht in der Kupferlaſur der Sauerſtoffgehalt des Oxyds in keinem Verhältniſſe eines vielfachen zu dem der Kohlenſäure, was ſonſt eine allgemeine Regel für alle einfache kohlenſaure Salze (wie überhaupt für alle einfache Salze in Beziehung auf den Sauerſtoff ihrer Säure) iſt; ſobald man aber annimmt,

---

*) Beiträge II. 287.

**) Schw. XXII. 285.

daß ein Theil des Kupferoxyds mit dem in der Laſur enthaltenen Waſſer zum Hydrat, und die Kohlenſäure mit dem anderen Antheile Kupferoxyd zum waſſerloſen neutralen kohlenſ. Kupferox. verbunden iſt, ſo iſt alles in Uebereinſtimmung mit den Geſetzen der beſtimmten Proportionen. Der Malachit iſt dieſer Anſicht nach ausgedrückt durch die Formel:

$$\ddot{Cu}\ \ddot{C} + 1\ Aq.\ \left(\begin{array}{l}\text{Subcarbonas cupricus oder}\\ \text{Carbonas bicupricus B.}\end{array}\right)$$

die Kupferlaſur:

(Hydrocarbonas cupricus). $\ddot{Cu} + 2\ Aq. + 2\ \ddot{Cu}\ \ddot{C}^2$.

Für dieſe Anſicht der Kupferlaſur ſpricht auch der Umſtand, daß das Kupferoxydhydrat eine blaue Farbe, ähnlich der der Kupferlaſur hat.

Es giebt auch ein reines kohlenſaures Kupferoxyd ohne alles Waſſer und unverbunden mit Hydrat, was Thomſon *) analyſirt hat, und in welchem das Verhältniß beider Beſtandtheile wie im Malachit iſt. Der anſehnliche Gehalt an Eiſenoxyd in demſelben ſcheint nicht zu ſeiner chemiſchen Conſtitution zu gehören, da die Verbindung eines Oxyds mit einem Salze gegen alle Analogie iſt.

313. 5) Arſenikſaures Kupferoxyd.

Im weſentlichen findet hier ganz daſſelbe Verfahren wie beim phosphorſauren Kupfer ſtatt, und Klaproth **) uud Chenevix ***), welchem letzteren wir eine ausführ-

*) Schw. XVII. 401.

**) Beitr. III. 189.

***) N. Allg. J. d. Ch. II. 136.

liche Arbeit über die verſchiedenen Arten des arſenikſauren Kupfers verdanken, haben beide dieſe Methode mit kleinen Abweichungen von einander befolgt. Man löſt das Erz in verdünnter Salpeterſäure auf, neutraliſirt die Auflöſung, ſo viel möglich, mit kohlenſ. Kali, und ſchlägt durch eſſigſaures Blei nieder, wodurch man arſenikſaures Bleioxyd erhält, aus deſſen bekannter Zuſammenſetzung man die Menge der Arſenikſäure berechnet. Chenevix nahm ſtatt des eſſigſauren Bleis ſalpeterſaures Blei, was mir weniger paſſend ſcheint, da die frei werdende Salpeterſäure einen Theil des arſenikſauren Bleis aufgelöſt halten kann, was bei der Eſſigſäure nicht der Fall iſt, die keine Wirkung auf das arſenikſaure Blei hat. Chenevix ſagt zwar, daß hier durch doppelte Wahlverwandtſchaft ſalpeterſ. Kupfer und arſenikſaures Blei gebildet werde, er ſcheint aber nicht bedacht zu haben, daß ſchon bei Auflöſung des arſenikſauren Kupfers in Salpeterſäure ſich ſalpeterſaures Kupfer gebildet hat. Um daher die Abſcheidung des arſenikſauren Bleis bei ſeinem Verfahren zu Stande zu bringen, findet er nöthig, zu der durch Verdunſten concentrirten Flüſſigkeit Alkohol hinzuzuſetzen. Um in der Berechnung der Arſenikſäure aus dem arſenikſauren Blei keinen Irrthum zu begehen, haben beide Chemiker ſynthetiſche Verſuche über die Miſchung des arſenikſ. Bleis angeſtellt, die beide im weſentlichen ſehr gut zuſammenſtimmen. Die Zerlegung des arſenikſ. Kupfers würde wohl auch durch Behandlung mit Aetzkali gelingen, welches die Arſenikſäure aufnähme und das Kupferoxyd unaufgelöſt ließe. Uebrigens ſind die Reſultate der von Chenevix unternommenen Analyſen der verſchiedenen Arten des arſenikſauren Kupfers unter keine beſtimmte Formeln zu bringen.

314. Ueber die Art der Berechnung des Waſſergehalts in den Kupferſalzen.

Chevenix, der ſich durch die oben angeführte Abhandlung unſtreitige Verdienſte um die genauere Ausmittlung der Miſchung und chemiſchen Conſtitution mehrerer Kupferverbindungen erworben, und der neben Prouſt vorzüglich die Verſchiedenheit beider Kupferoxyde und ihrer ſalzigen Verbindungen, ſo wie des reinen Kupferoxyds und des Kupferoxydhydrats in ein helles Licht geſtellt hat, hat noch eine in der bisherigen Darſtellung noch nicht berückſichtigte feine Unterſcheidung in Anſehung der chemiſchen Conſtitution der Kupferſalze aufgeſtellt, indem er nehmlich zwiſchen Verbindungen von Kupferoxydhydrat mit Säuren, und reinem Kupferoxyd mit eben denſelben unterſcheidet, und zwar dieſe Verſchiedenheit nicht als gleichbedeutend mit derjenigen zwiſchen Kupferſalzen mit und ohne Kryſtalliſationswaſſer betrachtet. Nicht das Kryſtalliſationswaſſer an ſich und als ſolches, ſondern das mit dem Kupferoxyde verbundene Waſſer ſoll die Urſache der blauen und blaugrünen oder hellgrünen Färbung der Kupferſalze ſeyn. Legt man dieſe Anſicht zum Grunde, ſo kömmt freilich eine beſondere Art der Berechnung des Waſſergehalts heraus, indem derjenige Theil des Waſſers, der nach Abzug deſſen, was zur Bildung des Hydrats erforderlich iſt, übrig bleibt, als Kryſtalliſationswaſſer in Anſchlag gebracht werden muß — was auch für allen Waſſergehalt gilt, der etwa nicht hinreichend wäre, um alles Kupferoxyd in Hydrat zu verwandeln. So beſtimmt Chenevix namentlich die Miſchung eines künſtlich bereiteten phosphorſ. Kupfers auf 100 Theile zu:

Kupferoxyd	49,5	) bilden zuſammen	
Waſſer	12	) Kupferoxydhydrat	61,5
Phosphorſäure	—	—	35
Kryſtalliſationswaſſer	—	—	3,5
			100.

Gegen dieſe Anſicht ſpricht indeſſen die Analogie, nach welcher das Waſſer in ſeiner Verbindung mit einem Oxyde ſich wie eine ſchwächere Säure verhält, und durch die ſtärkere Säure ausgetrieben wird, ſo daß man das in den Kupferſalzen vorkommende Waſſer nur als Kryſtalliſationswaſſer in Rechnung zu bringen hat. Würde ein bedeutend verſchiedener Grad von Hitze erforderlich ſeyn, um die verſchiedenen Antheile Waſſer auszutreiben, ſo würde ſich die Anſicht von Ch. eher noch rechtfertigen laſſen, aber auch in dieſem Falle würde ich in Uebereinſtimmung mit den Grundſätzen der elektro-chemiſchen Theorie geneigter ſeyn, eine Verbindung von Kupferoxydhydrat mit einem Kupferoxydſalze, das einen Theil Kryſtalliſationswaſſer enthält, anzunehmen.

315. Mengungen der Kupferoxyde und Kupferſalze mit andern Oxyden, namentlich mit Erden.

In den Mineralſyſtemen ſind außer den angeführten Kupferverbindungen auch noch als beſondere Arten der Kupferſmaragd, und das Kieſelkupfer aufgeführt, von denen es aber noch zweifelhaft bleibt, ob ſie wirkliche chemiſche Verbindungen oder bloße Mengungen ſind. Erſtern könnte man nach der Analyſe von Lowitz geneigt ſeyn, für ein waſſerhaltiges Kupferſilicat zu halten, um ſo mehr, da er kryſtalliniſch vorkömmt, indeſſen geben die angegebenen Verhältniſſe von 55 Kupferoxyd und 33 Kieſelerde kein beſtimmtes Verhältniß

des Sauerſtoffgehaltes der beiden Oxyde ſo wenig als ihrer ganzen Atome der Proportionenlehre gemäß, doch nähert ſich die Miſchung am nächſten einem einfachen Silicat — das Kieſelkupfer ſcheint dagegen auch ſeinen phyſiſchen Karakteren nach eine bloße innige Mengung von Kieſelerde und Malachit zu ſeyn. Das Kupferoxyd läßt ſich durch Salpeterſäure vollkommen ausziehen — die Kieſelerde bleibt unaufgelöſt. — Von Thonerde und Kalkerde, in welche das Kupferoxyd eingemengt ſeyn könnte, wird daſſelbe leicht durch Auflöſung in Salzſäure und Niederſchlagung mit überſchüſſigem kohlenſauren Ammoniak getrennt, in welchem ſich das Kupferoxyd wieder auflöſt.

316. Künſtliche Legirungen des Kupfers. Zerlegung des Meſſings.

Außer den ſchon oben abgehandelten Legirungen des Kupfers mit Gold und Silber, ſind die am häufigſten vorkommenden die mit verſchiedenen Namen bezeichneten des Kupfers mit Zink und Zinn, und unter dieſen vorzüglich das Meſſing.

Die Auffindung eines leichten und wohlfeilen Verfahrens, dieſe Legirungen zu unterſuchen, und ihre Beſtandtheile wenigſtens mit großer Annäherung zur Wahrheit zu beſtimmen, ohne ein weitläuftiges analytiſches Verfahren zu Hülfe nehmen zu müſſen, hat die Chemiker ſehr beſchäftiget. Neuerlich hat Herr Wuttig *) ein ſolches Verfahren bekannt gemacht, das, wenn es ſich

---

*) Kurze Anleitung Meſſing, Kanonenmetall und viele andere Metallmiſchungen durch ein neues Verfahren auf das quantitative Verhältniß ihrer Beſtandtheile ſchnell und genau zu probiren. Berlin 1820. Im Auszuge in Schw. XXVII. 211.

bewährt hätte, allerdings ein Gewinn für die analytiſche Chemie, ſo wie für den Techniker geweſen wäre. Er hat nehmlich durch Normal-Verſuche zuerſt beſtimmt, wie viel ein Loth Zink Kubikzolle Waſſerſtoffgas bei beſtimmtem Luftdrucke und beſtimmter Temperatur mit einer hinlänglichen Menge verdünnter Schwefelſäure gebe — eben ſo wie viel ein Loth Kupfer an ſolchem Waſſerſtoffgas gebe, durch Behandlung mit concentrirter Salzſäure (von 1180), und nun ergab ſich das erwünſchte Reſultat, daß die Mengen Waſſerſtoffgas, welche ein Loth Meſſing gab, in der That ſo ausfielen, wie ſie jenen Normal-Verſuchen zufolge ſeyn mußten, nach den Mengenverhältniſſen des Kupfers und Zinks, wie ſie durch anderweitige Verſuche ausgemittelt waren. Zur Auflöſung des Meſſings dienten abwechſelnd concentrirte Salzſäure und eine Miſchung von Salzſäure und ſtark verdünnter Schwefelſäure. So will W. gefunden haben, daß mit Ausnahme des Indiſchen und Harzer Zinks, die andern im Handel vorkommenden Zinkſorten bei aller Abweichung an Härte, Zähigkeit und Dehnbarkeit, auf 1 Loth bei 15° R. und mittlerem Luftdruck 300 Kubikzoll, das Kupfer dagegen im Mittel 100 Kz. geben. Auf jedes Hunderttheil Kupfer im Meſſing auf ein Loth würde demnach, wenn die Verbindung mit dem Zink keine Abweichung veranlaßt, ein Kubikzoll, und auf jedes Hunderttheil Zink drei kommen, und wirklich war die Uebereinſtimmung höchſt auffallend zwiſchen dem erhaltenen und berechneten Reſultate!! Indeſſen hat D. Vogel in München *) erhebliche Einwendungen dagegen gemacht, denen ich nach eigenen Verſuchen beiſtimmen muß. Vogel fand nehmlich, daß

*) Schw. J. N. R. II. 301.

Salzſäure von dem ſpec. Gew., wie ſie Wuttig angewendet haben will (1180), mit chemiſch reinem Kupfer in feinen Platten von möglichſt glänzender Oberfläche in einem Kolben, von dem eine gekrümmte Glasröhre unter die Glocke des hydropnevmatiſchen Apparats führte, ſelbſt eine Viertelſtunde gekocht kein Waſſerſtoffgas entwickelte, und daß an den 1000 Theilen des angewandten Kupfers nur 3 Theile fehlten, welche die Salzſäure aufgenommen hatte, und welche wahrſcheinlich durch den kleinen Antheil Luft in dem Kolben unter Mitwirkung der Salzſäure ſich oxydirt, und in dieſer aufgelöſt hatten. Selbſt als Vogel ein Loth gewöhnliches, mit etwas Eiſen verſetztes Kupfer in die große Menge Salzſäure, die Wuttig vorgeſchrieben, nehmlich 30 Kubikzolle derſelben, eingetragen und ½ Stunde hatte kochen laſſen, entwickelte ſich doch kein Waſſerſtoffgas, und ſelbſt die Spur Eiſen im Kupfer hatte ſich in der Salzſäure nicht aufgelöſt. Er bemerkt noch, daß wenn Kupfer mit Zink verſetzt iſt, die Salzſäure nur auf das an der Oberfläche befindliche Zink wirke, und wenn man daher dieſes vollſtändiger ausziehen wolle, man das Meſſing nur in den allerfeinſten Blättchen anwenden könne. Auch ich konnte keinen merklichen Angriff der Salzſäure auf das Kupfer bemerken, aber freilich oxydirt ſich dieſes ungemein ſchnell mit dieſer Säure übergoſſen beim Zutritt der Luft. — Demnach iſt dieſe Methode nicht anwendbar, und dieſelben Einwürfe gelten gegen dieſe Zerlegungsart der Legirungen des Kupfers mit dem Zinn, oder der Bronzen. Die beſte Methode bleibt immer die von Vauquelin *) vorgeſchlagene:

---

*) Scherer's Allg. J. d. Ch. III. S. 321.

1) entweder das Meſſing in Salpeterſäure aufzulöſen, das Aufgelöſte durch ätzendes Kali niederzuſchlagen, und das Zinkoxyd in einem Ueberſchuſſe deſſelben wieder aufzulöſen, wobei man nur die Vorſicht zu beobachten hat, daß man beim Zuſatze des Aetzkalis fleißig ſchüttle, damit die Zinkoxydtheilchen nicht Zeit haben, ſich zuſammen zu begeben und Cohäſion zu gewinnen, weil ſonſt die Auflöſung nicht vollſtändig geſchieht *), das unaufgelöſte Kupferoxyd durch Filtriren zu trennen und zu trocknen (beſſer zu glühen), und nach ſeiner Menge die Menge des Metalls zu berechnen — demnächſt die kaliniſche Auflöſung des Zinkoxyds mit Schwefelſäure im Ueberſchuſſe zu verſetzen, mit kohlenſäuerlichem Kali niederzuſchlagen, zu glühen, und nach der Menge deſſelben den Zink zu berechnen, oder

2) das Meſſing in concentrirter Schwefelſäure aufzulöſen (wobei Mitwirkung der Hitze erforderlich iſt), mit dem 20fachen Gewichte Waſſer zu verdünnen, und dann durch eine Zinkplatte das Kupfer im metalliſchen Zuſtande niederzuſchlagen, nachher alles Zinkoxyd durch kohlenſäuerliches Kali zu fällen, und von der Menge des Metalls, welches aus dem geglühten Oxyde berechnet wird (ſ. Zink), die Menge des Zinks abzuziehen, welches an der Platte fehlt, und zur Niederſchlagung des Kupfers gedient hatte.

*) Man kann die erhaltene Auflöſung auch etwas erhitzen, um das Ammoniak, das ſich bei der Auflöſung gebildet hat, und das etwas Kupferoxyd zurückhalten könnte, zu verjagen, aber Vauquelin warnt ausdrücklich vor dem Kochen, weil ſich dann ein Theil Zinkoxyd ausſcheidet, wodurch ein größerer Irrthum als von dem wenigen zurückgehaltenen Kupferoxyd entſtehen könnte, und Thenards Vorſchrift, eine Viertelſtunde zu kochen, iſt daher nicht zu empfehlen.

Zur Zerlegung der Legirungen von Kupfer und Zinn empfiehlt Thenard daſſelbe Verfahren wie No. 1. für das Meſſing, indem ſich das Zinnoxyd gleichfalls im überſchüſſigen Kali auflöſt.

Kopp *) ſchreibt vor, über eine ſolche Legirung einigemal concentrirte Salpeterſäure abzuziehen, und dann erwärmte Schwefelſäure zuzuſetzen — das Kupfer löſe ſich in dieſer auf, und das Zinn werde als vollkommenes Oxyd nicht angegriffen. Dieſe Vorſchrift iſt praktiſch, dagegen nicht die zweite von demſelben Verf. herrührende, man ſolle die Legirung in Salzſäure auflöſen, und das Kupfer durch Zinn niederſchlagen — denn die Salzſäure läßt das Kupfer größtentheils unaufgelöſt mit etwas Zinn verbunden.

V. Blei.

317. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Bläulichgrau, ſtark glänzend, weich, leicht mit dem Meſſer zu ſchneiden, auf Papier graulich abfärbend, biegſam ohne Geräuſch, von hackigem Bruch, in dünnen Platten leicht dehnbar, aber nicht in dünnen Drath ziehbar, von 11,358 ſpec. Gewicht (nach Berzelius das ganz reine 11,445) das nach Morveau durch Hämmern eher ab als zunimmt, außer wenn das Metall nach keiner Seite ausweichen kann, wo ſein ſpecif. Gewicht bis auf 11,388 vermehrt werden kann, bei 322° C. ſchmelzend, in der Weißglühhitze verdampfend.

An der Luft geſchmolzen überzieht ſich das Blei mit einer grauen Haut, und verwandelt ſich bei beſtän-

*) a. a. O. S. 52.

diger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in ein gelbgraues Pulver, welches von Berz. als ein Suboxyd, von Prouſt als ein Gemenge von Metall und gelbem Oxyd betrachtet wird, und bei längerem Erhitzen an der Luft gänzlich in dieſes übergeht. Man erhält daſſelbe auch bei Zerſetzung des kleeſauren Bleioxyds in einer Retorte, wo es als dunkelgraues Pulver zurückbleibt. An feuchter Luft überzieht ſich das Blei mit einer dunklern Schichte, welche wohl richtiger als ein ſolches erſtes Oxyd oder Suboxyd betrachtet werden kann.

Außer dieſem Suboxyd, das jedoch nicht rein getrennt vom Metall darſtellbar iſt, bildet das Blei 3 Oxyde:

1) das eigentliche Bleioxyd oder Bleioxydul (O. Plumbicum, Pb.), mit zwei Antheilen Sauerſtoff nach Berzel. im ungeſchmolzenen Zuſtande ein gelbes Pulver darſtellend, das bei jedesmaligem Erhitzen ſich bräunlichroth färbt, und auf Kohle vor dem Löthrohre zu einem ſchönen dunkelgelben Glaſe ſchmelzt, das mit Brauſen zu einem Bleikorn reducirt wird, mit Borax auf Platindrath leicht zu einem klaren Glaſe aufgelöſt wird, das geſättigt gelb iſt, ſo lange es noch heiß iſt, aber klar und farbelos bei Abkühlung wird, auf der Kohle jedoch nicht zur Perle gebracht werden kann, ſondern ſich auf derſelben ausbreitet, während das Bleioxyd ſich reducirt und nach den Kanten abfließt, mit dem Phosphorſalze gleichfalls zum klaren Glaſe ſchmelzend. Aus 92,829 Blei und 7,171 Sauerſtoff zuſammengeſetzt.

2) Bleiperoxyd oder Mennige (Superoxydum plumbosum, P.), das im Großen bereitet wird, indem gelbes Bleioxyd längere Zeit an der Luft bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, ein ſcharlachrothes körniges Pulver, das in der Wärme vorübergehend anfangs ſchö-

ner roth, dann violett, faſt ſchwarz, am Lichte braun wird, und ſich vor dem Löthrohre und gegen Flüſſe im weſentlichen (bis auf jene anfängliche Farbenveränderung) wie das gelbe Bleioxyd verhält.

Aus 89,62 Pb. und 10,38 O. beſtehend.

3) Bleihyperoxyd, braunes Bleioxyd (Superoxydum plumbicum, $\ddot{\text{P}}\text{b}$.) ſich bei Behandlung der Mennige mit Salpeterſäure bildend als unauflösli- cher Rückſtand, ein dunkelbraunes Pulver darſtellend, beſtehend aus

86,62 Pb. und 13,38 O.

Das Hydrat des Bleioxyds erſcheint als weißes Pulver.

Das Blei wird vorzüglich leicht von der Salpeterſäure, auch von der Salpeterſalzſäure angegriffen, und aufgelöſt. Schwefelſäure wirkt nur bei Unterſtützung durch Hitze merklich auf das Blei ein.

Von jenen Oxyden iſt nur das erſte oder das Bleioxyd eine ſalzfähige Baſe, die mit den Säuren Verbindungen eingeht. Die Bleioxydſalze ſind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt iſt, haben ein großes ſpec. Gewicht. Sie geben auf der Kohle vor dem Löthrohre mit kohlenſaurem Natron erhitzt ein Bleikorn — ſie werden ſämmtlich durch Schwefelwaſſerſtoff ſchwarz, einigermaßen mit metalliſchem Glanze gefällt, die auflöslichen ſchmecken ſüß, zuſammenziehend. Ihre Auflöſung, namentlich die des ſalpeterſauren Bleis, wird gefällt:

1) durch Zink, Cadmium und Zinn metalliſch, meiſt dendritiſch;

2) durch reine fixe Alkalien weiß als Hydrat, in einem großen Ueberſchuſſe derſelben wieder auflöslich;

3) durch reines Ammoniak weiß, in einem Ueberſchuſſe deſſelben nicht wieder auflöslich;

4) durch kohlenſaure Alkalien weiß als kohlenſaures Bleioxyd.

5) durch Schwefelſäure und ſchwefelſaure Salze weiß als ſchwefelſaures Bleioxyd, das bei 20000facher Verdünnung des eſſigſauren Bleis die Flüſſigkeit eben noch trübt;

6) durch phosphorſaure Salze weiß, als phosphorſaures Bleioxyd;

7) durch kleeſaure Salze als kleeſaures Bleioxyd, das bei 100000facher Verdünnung der Auflöſung des ſalpeterſauren Bleis dieſe noch weißlich trübt;

8) durch arſenikſaure Laugenſalze weiß, als arſenikſaures Bleioxyd.

9) durch chromſaure Alkalien gelb, als chromſaures Bleioxyd.

10) durch blauſaures Eiſenkali weiß, als blauſaures Bleioxyd-Eiſenoxydul, bis zu 8000facher Verdünnung der Auflöſung des ſalpeterſ. Bleioxyds;

11) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Laugenſalze ſchwarz oder ſchwarzbraun als Schwefelblei, bis zur 100000fachen Verdünnung der Auflöſungen der Bleiſalze;

12) durch Galläpfeltinktur ſtrohgelb bis zu 20000facher Verdünnung.

Salzſäure und ſalzſaure Salze ſchlagen nur aus einer nicht mehr als 100fach verdünnten Auflöſung der Bleiſalze ſalzſ. Blei als weißes Pulver nieder.

Das kohlenſaure Bleioxyd iſt in den reinen Alkalien leicht auflöslich, aus der Auflöſung läßt ſich das Blei durch Zink metalliſch fällen, und ſie giebt beim Abdunſten zur Trockne eine bräunlichrothe ſchuppige Maſſe.

318. Quantitative Beſtimmung.

Um die Menge des Bleis zu beſtimmen, muß man

daſſelbe vor allen Dingen in einer Säure, am beſten in der Salpeterſäure auflöſen. Man ſchlägt es alsdann nieder:

1) durch Schwefelſäure, oder ſchwefelſaure Salze, beſſer durch erſtere, in keinem Falle durch ſchwefelſaures Kali, das ſelbſt unter gewiſſen Bedingungen mit niederfällt (vgl. Tromsd. im Almanach für 1825. S. 3). Die Auflöſung muß von aller überſchüſſigen Salpeterſäure ſo viel möglich frei ſeyn, verdünnt werden, um die Wirkung der frei werdenden Salpeterſäure auf das ſchwefelſaure Blei zu ſchwächen, und um auch den letzten Antheil ſchwefelſ. Blei zu gewinnen, muß man, wo es auf große Genauigkeit ankömmt, die Auflöſung zur Trockne abrauchen, und den Rückſtand im Waſſer wieder auflöſen, das man, wenn etwa noch andere Oxyde in der Auflöſung mit enthalten geweſen wären, durch Salzſäure etwas ſchärfen muß.

Das wohl ausgeſüßte ſchwefelſaure Blei muß geglüht werden.

100 Theile ſind = 73,56 Oxyd = 68,28 Metall.

2) metalliſch durch Zink mit den ſchon oben (274) angegebenen Vorſichtsmaßregeln. Das locker ſich ausſcheidende Blei wird mit etwas Fett im heſſ. Tiegel zum Bleikorn geſchmolzen.

3) als Schwefelblei, wenn keine andern durch Hydrothionſäure zu fällenden Metalle ſich in der Auflöſung befinden, indem man durch die Auflöſung geſchwefelten Waſſerſtoff durchſtreichen läßt. Doch muß man ſich in dieſem Falle beſonders vor Ueberſchuß an Salpeterſäure hüten.

100 = 86,55 Blei.

4) durch kohlenſaure Alkalien als kohlenſaures

Blei, das im Platintiegel durch Glühen in gelbes Bleioxyd verwandelt wird.

100 = 92,829 Blei.

Man muß jedoch hiebei ſehr auf ſeiner Hut ſeyn, daß das kohlenſäuerliche Kali oder Natron vollkommen frei von Schwefelſäure ſey. Erſteres erhält man nach meinen neueſten Verſuchen ganz frei davon durch Verkohlen des gereinigten Weinſteins.

5) durch Salzſäure. Befindet ſich bei Zerlegung von Metall-Compoſitionen das Blei mit andern Metallen, namentlich mit Antimon, Zinn, in Salpeterſalzſäure aufgelöſt, ſo kann man das Blei wohl auch durch Abrauchen zur Kryſtalliſation ausſcheiden, indem man die Nadeln des ſalzſ. Bleis ſorgfältig ſammelt, und mit ſalzgeſäuertem Alkohol abwäſcht. Man wiederholt die Abrauchung, ſo lange ſich noch Nadeln ausſcheiden, und verfährt eben ſo. Will man die Berechnung nicht nach der Menge des ſo erhaltenen ſalzſ. Bleis machen, ſo kann man daſſelbe nunmehr in einer hinlänglichen Menge Waſſer auflöſen, und durch Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Blei fällen. Man könnte auch die Salzmaſſe zur Trockne abrauchen, und mit Alkohol, der mit etwas Salzſäure geſchärft iſt, ausziehen, ſo lange derſelbe noch etwas aufnimmt, und die rückſtändige Maſſe, welche aus ſalzſaurem Blei beſteht, mit etwas Alkohol ausſüßen.

100 = 80,28 gelben Oxyd = 74,523 Metall.

319. In der Natur vorkommende Verbindungen des Bleis mit Metallen und Schwefel. Bleiglanz. Bleiſchwefel. Bleiſchimmer. Trennung des Bleis vom Schwefel, Antimon, Silber, Kupfer, Eiſen und Arſenik.

Eigentliche metalliſche Legirungen des Bleis finden

ſich in der Natur nicht. Dagegen kommt das Blei häufig mit Schwefel verbunden vor, theils für ſich allein, theils zugleich mit andern Schwefel-Metallen. Die einfachſte Verbindung iſt der ſogenannte Bleiglanz. Man erkennt ſeine Miſchung ſchon vor dem Löthrohre *), indem der Schwefel mit dem Geruch der ſchwefligen Säure entweicht, und am Ende ein Bleikorn zurückbleibt.

Zur genauen Zerlegung wird er mit Salpeterſäure von 1250, der oben (279) gegebenen Vorſchrift gemäß, unter Beihülfe der Wärme behandelt, bis die grauweiße Farbe die Zerſetzung des Erzes andeutet, der Rückſtand mit viel warmem Waſſer ausgelaugt, um die Wiederauflöſung des gebildeten ſchwefelſauren Bleis durch Verdünnung der Salpeterſäure zu verhindern, dann vorſichtig getrocknet, gewogen, der Schwefel abgebrannt, abermals gewogen, von neuem mit einem Antheil Salpeterſäure behandelt, bis der Rückſtand ein vollkommen weißes Pulver darſtellt, das ſchwefelſaures Blei iſt, jedoch zu aller Sicherheit gleichfalls noch auf etwaigen Schwefel geprüft werden muß, aus welchem man das Blei und den Schwefel berechnet:

100 ſchwefelſ. Blei = 58,84 met. Blei.
= 17,62 Schwefel.

Da die Salpeterſäure einen Theil Blei auflöſt, indem ſich nicht gleichzeitig aller Schwefel in Schwefelſäure verwandelt, ſo muß nach vorheriger Verdünnung das darin enthaltene Blei durch Schwefelſäure gleichfalls zu ſchwefelſaurem Blei gefällt werden.

---

*) Man muß ihn in der Glasröhre vorher decrepitiren laſſen, ſonſt wird er fortgeſchleudert.

Das Schwefelblei kömmt auch in Verbindung mit Schwefelſpießglanz vor (Spießglanz-Bleierz), welchem auch wohl Schwefelſilber, Schwefeleiſen und Schwefelkupfer eingemengt ſind.

Klaproth hat mehrere Erze dieſer Art zerlegt. Sein Verfahren war ganz daſſelbe, wie es oben ſchon bei den Silber-Spießglanzerzen (301. 302.) angegeben worden iſt. Salpeterſalzſäure diente zum Aufſchließen des Erzes. Der Schwefel fand ſich im Rückſtande und wurde abgebrannt, das Blei durch Abrauchen als ſalzſ. Blei abgeſchieden, dann das ſalzſ. Spießglanz durch vieles Waſſer zerlegt. In einem Falle wurde darin abgewichen, daß die ſalzſ. Flüſſigkeit, welche blaßgrün war, mit ſo viel kochendem Waſſer verſetzt wurde, als erforderlich war, um alles Blei aufgelöſt zu halten, und daß durch dieſe Verdünnung in der Wärme nun erſt das Spießglanzoxyd abgeſchieden wurde, worauf ſämmtliche Flüſſigkeit zur mäßig trockenen Maſſe abgeraucht, und davon der Kupfergehalt durch Auswaſchen mit einer Miſchung aus Weingeiſt und ſalzgeſäuertem Waſſer geſchieden, worauf das rückſtändige ſalzſaure Blei in einer Probirtute mit ſchwarzem Fluß zum Bleikorn reducirt, und aus der übrigen Auflöſung das Kupfer und Eiſen auf die gewöhnliche Weiſe dargeſtellt wurden.

Es verdient bemerkt zu werden, daß bei der Zerlegung dieſer Verbindungen des Schwefelbleis mit Schwefelantimon und mit andern Schwefelmetallen der Schwefel ſich nicht zur Schwefelſäure oxydirt, und ſich in dem unaufgelöſten Rückſtande kein ſchwefelſaures Blei, aber wohl, wie ich mich bei der Zerlegung des von mir ſogenannten Bleiſchimmers überzeugt habe *),

*) Schw. XXVII. S. 1.

eine Verbindung von Bleioxyd mit Antimonoxyd (antimoniger Säure) befindet. Ohne Zweifel wirkt hiebei die Verwandtſchaft dieſer beiden Oxyde gegen einander. Indeſſen iſt wohl nicht zu zweifeln, daß wenn man ſehr concentrirte Salpeterſäure anwenden würde, ſich wohl auch ein Antheil ſchwefelſaures Blei bilden könnte, wodurch die Analyſe allerdings verwickelter würde. Daß ſich kein ſolches gebildet habe, erkennt man daran, daß der unaufgelöſte Rückſtand ſich bei fernerer Behandlung eines Theils als Schwefel abbrennen, und der Reſt ſich dann in Salzſäure vollkommen auflöſen läßt. Iſt zugleich Arſenik in dem Erze, ſo wird dieſer in Arſenikſäure verwandelt, das arſenikſaure Blei löſt ſich in Salpeterſäure auf, und wird alsdann das Blei durch ſchwefelſaures Natron niedergeſchlagen, ſo bleibt die Arſenikſäure in der Auflöſung zurück, die man dann durch eſſigſaures Blei zu arſenikſaurem Blei niederſchlägt, und aus dieſem die Menge des Arſeniks berechnet (ſ. arſenikſaures Bleioxyd).

Ganz auf dieſelbe Weiſe werden auch die ſogenannten Bleifahlerze zerlegt, die von jenen Spießglanzbleierzen nur in dem Verhältniſſe ihrer Beſtandtheile abweichen. Uebrigens bietet die Berechnung der Reſultate der Analyſen einige Schwierigkeiten dar, und die meiſten hieher gehörigen Erze, namentlich alle diejenigen, welche nur derb vorkommen, ſcheinen in unbeſtimmten und wechſelnden Verhältniſſen durch Auflöſungsverwandtſchaft zuſammengetretene Verbindungen der verſchiedenen Schwefelmetalle zu ſeyn.

Auf eine Art des Spießglanzerzes, die Klaproth zerlegt hat, paßt ſo ziemlich die Formel:

$$Pb\,S^2 + 2\,Cu\,S. + Sb\,S^3$$

320. Natürliche Bleioxyde.

Reine Bleioxyde kommen in der Natur ſelten vor. Die natürliche Mennige erkennt man leicht an den Eigenſchaften, die oben von der künſtlichen angegeben worden ſind, namentlich an ihrem Verhalten vor dem Löthrohre. In Salzſäure löſt ſie ſich unter Entwickelung von Chlorine auf. Ihren etwaigen Waſſergehalt beſtimmt man durch Erhitzen, das nicht bis zum Glühen geht.

321. Bleiſalze. Verbindungen des Bleis mit Säuren. Schwefelſaures, ſalzſaures, kohlenſaures, phosphorſaures, arſenikſaures, chromſaures, molybdänſaures Bleioxyd. Beſtimmung des Säuregehalts. Doppelſalze.

Von Bleiſalzen kommen verſchiedene Arten in der Natur vor. Vor dem Löthrohre behandelt geben ſie ſämmtlich auf Kohlen im Reductionsfeuer ein Bleikorn, und verhalten ſich gegen Borax wie Bleioxyd. Im allgemeinen laſſen ſie ſich auf naſſem Wege durch gelindes Glühen mit kohlenſäuerlichem Natron im Platintiegel zerlegen, die neue Verbindung der Säure mit Natron läßt ſich im Waſſer auflöſen, und die Säure durch ein angemeſſenes Mittel beſtimmen, das Bleioxyd bleibt als kohlenſaures unaufgelöſt zurück und kann danach berechnet werden.

100 Theile kohlenſ. Bleioxyd ſcharf getrocknet = 83,52 gelbes Bleioxyd.

1) Schwefelſaures Blei. Natürlicher Blei-Vitriol.

Vor dem Löthrohre auf Kohle verkniſtert es in Stücken, in Pulver ſchmilzt es in der äußern Flamme zu einer klaren Perle, welche beim Geſtehen milchweiß wird. Im Reductionsfeuer wird ſie unter Brauſen zu einem Bleikorn reducirt.

Klaproth *) zerlegte das ſchwefelſ. Blei aus England durch Glühen mit kohlenſaurem Kali im Platintiegel. Aus dem durch Auslaugen gewonnenen ſchwefelſ. Kali wurde nach Neutraliſirung des überſchüſſigen Kalis die Schwefelſäure auf die bekannte Art abgeſchieden. Dem zurückgebliebenen Bleioxyd war ein kleiner Theil Eiſenoxyd beigemengt, von welchem die grüne und gelbe Farbe einiger Varietäten deſſelben abhängt. Den kleinen Antheil Decrepitationswaſſer (2 pCt.) bringt Kl. unrichtig als Kryſtalliſationswaſſer in Berechnung. Bei der von Stromeyer unternommenen Analyſe des Zellerfelder Bleivitriols (Bleiglaſes) machte dieſer Analytiker in einem größern Umfange die (von Kirwan auf einen beſtimmten Fall eingeſchränkte) Bemerkung, daß das ſchwefelſaure Blei in der Salpeterſäure bei einiger Unterſtützung durch Wärme völlig auflöslich ſey, und bei einem hinreichenden Säureüberſchuß auch dann aufgelöſt bleibe **) (vergl. auch 1. Bd. S. 278).

Die Formel iſt: $\dot{P}b\,\dddot{S}^2$.

2) Salzſaures Blei. Hornblei. Bleihornerz. Reines ſalzſaures Blei hat man noch nicht gefunden, aber wohl ein Doppelſalz aus ſalzſ. Blei und kohlenſ. Blei.

Decrepitirt nicht vor dem Löthrohre, und die Perle, zu der es ſchmilzt, wird beim Erkalten blaßgelb. Zur Beſtimmung der Salzſäure und des Bleigehalts kann ganz das Verfahren wie beim Bleivitriol beobachtet werden. Den Gehalt an Kohlenſäure beſtimmte Klaproth durch den Gewichtsverluſt bei der Auflöſung in ſtark

---

*) Beiträge III. 162.

**) Gilberts Annalen XLIV. S. 209.

verdünnter Salpeterſäure in der Kälte *). Man begreift leicht, daß dieſe Beſtimmungsart etwas unſicher iſt, da immer ein Theil Kohlenſäure in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Berzelius macht auch einige erhebliche Einwendungen gegen dieſe Analyſe **), weil die dadurch gefundene Miſchung aus den chemiſchen Verwandtſchaftskräften nicht recht begreiflich iſt. Klaproth berechnete einerſeits nicht genau den Gehalt der Salzſäure, weil er von einer unrichtigen Beſtimmung in Anſehung des ſalzſauren Silbers ausging. Dann glaubt Berz. durch die von Klaproth befolgte Methode, da er nehmlich aus der ſalpeterſ. Auflöſung des Bleierzes erſt die Salzſäure durch ſalpeterſ. Silber niederſchlug, und dann das überſchüſſig zugeſetzte Silber wieder durch Salzſäure wegſchaffte, hierauf das Bleioxyd durch ätzendes Kali niederſchlug, trocknete und glühte, werde der Gehalt des Letzteren zu groß gefunden, weil das Bleioxyd mit einem Antheil Salzſäure als baſiſches ſalzſaures Blei ausgeſchieden werde. Er fordert daher auf, den Gehalt an Kohlenſäure bloß durch Erhitzen einiger Grane in einem kleinen an der Lampe ausgeblaſenen und dann abgewogenen Glaskolben über der Weingeiſtlampe zu beſtimmen. Wenn dann der Gehalt an Kohlenſäure größer gefunden würde, als ihn Kl. angiebt, ſo würde die Miſchung übereinſtimmender mit den Geſetzen, nach welchen hier die Verbindung zu Stande kommen konnte, ſeyn, indem ſie durch $\ddot{P}b\,\ddot{M}^2 + \ddot{P}b\,\ddot{C}^2$ darſtellbar wäre, während die Berechnung der Klaprothiſchen Analyſe die Formel $\ddot{P}b\,\ddot{M}^2 + \ddot{P}b\,\ddot{C}$ giebt, wo alſo ein baſiſches kohlenſ. Blei mit neutralem ſalzſ. Blei verbunden wäre.

---

*) Beiträge III. 141.

**) Schw. XXII. 281.

3) Phosphorſaures Blei-Oxyd.

Schon auffallend dadurch karakteriſirt, daß es vor dem Löthrohre in der äußern Flamme zu einer Perle ſchmilzt, die nach dem Erkalten polyedriſch kryſtalliſirt und dunkel von Farbe iſt. In der innern Flamme geſchmolzen, kryſtalliſirt das Korn beim Abkühlen mit großen Facetten von weißer, etwas perlmutterglänzender Farbe *).

Klaproth zerlegte verſchiedene Exemplare dieſes Bleierzes von verſchiedenen Gegenden durch Auflöſen in verdünnter Salpeterſäure, fand einen kleinen Antheil von *Salzſäure* durch ſalpeterſ. Silber, ſchlug dann das *Blei* durch verdünnte Schwefelſäure nieder, entfernte die überflüſſig zugeſetzte Schwefelſäure durch ſalpeterſauren Baryt, neutraliſirte hierauf die Flüſſigkeit beinahe durch Ammoniak, ſchlug die Phosphorſäure durch *eſſigſaures* Blei zu phosphorſ. Blei nieder, verſetzte hierauf die davon abfiltrirte Flüſſigkeit mit etwas Salzſäure, dickte zur mäßig trockenen Salzmaſſe ein, welche hierauf mit Weingeiſt ausgezogen wurde, um den etwaigen *Eiſengehalt* zu finden, von welchem die grüne Farbe dieſes Bleierzes abzuhängen ſcheint. Er betrug indeſſen kaum $\frac{1}{1000}$. In der Berechnung der Phosphorſäure aus dem erhaltenen phosphorſauren Blei hat Kl. das Verhältniß für dieſelbe etwas zu geringe angenommen, indem er auf 82 nur 18,37 Phosphorſäure rechnete, da er 19,87 in Rechnung hätte bringen ſollen.

4) Doppelſalz aus phosphorſaurem Blei und arſenikſaurem Blei.

Ein ſonſt ſehr geübter Analytiker, Roſe, der Vater, hatte in ſeiner erſten Analyſe dieſes *gelben* Bleierzes

*) Beiträge III.

von Johann-Georgenſtadt *) die Phosphorſäure ganz überſehen, weil bei einem vorläufigen Verſuche der aus der ſalpeterſ. Auflöſung des Erzes, nach vorgängiger Abſcheidung des Bleis durch Schwefelſäure, mit eſſigſaurem Blei erhaltene Niederſchlag vor dem Löthrohre unter Entweichung eines arſenikaliſchen Dampfes ſich völlig zum Bleikorn reducirte, (er hatte nehmlich die geringe Menge des zurückbleibenden phosphorſ. Bleis überſehen), während phosphorſ. Blei zum polyedriſchen Glaſe geſchmolzen wäre. Indeſſen hätte ihn im Fortgange ſeiner Zerlegung der Umſtand, daß die, nach vorgängiger Abſcheidung des Bleis durch Schwefelſäure, durch Abrauchen eingedickte ſalpeterſ. Auflöſung die Retorte ſehr ſtark angegriffen hatte, auf den Gehalt an Phosphorſäure führen können, da die Arſenikſäure dieſe Wirkung nicht hat. Später berichtigte er, durch Laugier's Analyſe aufmerkſam gemacht, durch eine neue Analyſe ſeinen Irrthum. — Das Problem für die analytiſche Chemie beſteht hier darin, die Phosphorſäure von der Arſenikſäure zu trennen, was allerdings ſeine Schwierigkeit hat, weil beide in ihrem chemiſchen Verhalten ſo große Aehnlichkeit mit einander zeigen.

Laugier wendete ein ſehr fehlerhaftes Verfahren an, daß er nach vorgängiger Abſcheidung des Bleis aus der ſalpeterſ. Auflöſung und Neutraliſirung durch Ammoniak, durch Kalkwaſſer niederſchlug, und den Niederſchlag wegen ſeines gallertartigen Anſehens, und weil er vor dem Löthrohre keinen Arſenikdampf aushauchte, für reinen phosphorſ. Kalk nahm, da doch der arſenikſ. Kalk faſt eben ſo unauflöslich iſt, wie der phosphorſaure Kalk, alſo auch niederfallen mußte, und auch bei ſehr ſtarkem Blaſen vor dem Löthrohre außer im erſten Au-

*) N. A. J. d. Ch. III. 65.

genblicke keinen merklichen Arſenikdampf giebt. Dagegen führt die von Roſe und auch von Klaproth in der Zerlegung des ſogenannten Traubenerzes befolgte Methode zum Ziele, daß man nach vorgängiger Auflöſung in Salpeterſäure, Abſcheidung des Bleis durch Schwefelſäure, Verdampfen der Flüſſigkeit bis zur Trockne, um alle etwa überflüſſig zugeſetzte Schwefelſäure zu verjagen, wieder in Waſſer auflöſt, mit Natron neutraliſirt, zum trocknen Salze abraucht, mit Kohlenpulver mengt, und durch Glühen in einer beſchlagenen Retorte den Arſenik metalliſch ſublimirt, und daraus die Arſenikſäure berechnet, den Rückſtand in der Retorte wieder in Waſſer aufweicht, mit Salpeterſäure ſättigt, und die Phosphorſäure durch eſſigſaures Blei zu phosphorſaurem Blei niederſchlägt. Die Arſenikſäure berechnete Roſe nach dem Verhältniſſe, daß 100 met. Arſenik 156 vollkommener Arſenikſäure geben, etwas zu hoch, da nach den neueſten mit aller Umſicht angeſtellten Verſuchen von Berzelius *) ſie nur 153, 79 Säure liefern. Klaproth ſchlug ganz denſelben Weg ein **), fand aber, daß durch das Glühen der mit Natron in einem kleinen Ueberſchuſſe verſetzten und mit Kohle gemengten Doppelſäure (aus Arſenikſäure und Phosphorſäure) in der beſchlagenen Retorte nicht alle Arſenikſäure als Arſenik ſublimirt und der Reſt erſt beim Durchglühen des Rückſtandes in der Retorte im Platintiegel an offener Luft verjagt wurde, und ſupplirte, was nach Beſtimmung der Phosphorſäure am Gewichte der vorher durch Abrauchen im Ganzen beſtimmten Doppelſäure fehlte, als Arſenikſäure. Die Reſultate ſeiner Analyſe kommen in den Zahlen mit

*) Schw. XXIII. 174. folg.

**) Gehl. J. d. Ch. und Ph. IV. 304. Analyſe des Traubenerzes.

jenen von Roſe wohl überein, aber dieſe Reſultate ſelbſt geben nach der Proportionenlehre keine beſtimmte Miſchung, denn von den 77,5 Theilen Bleioxyd ſind zur Sättigung von 7,50, oder wenn wir die nöthige Berichtigung anbringen, von 8 Phosphorſäure nur 25 Bleioxyd erforderlich = 33 phosphorſaurem Blei; es bleiben demnach für die Arſenikſäure und Salzſäure 52,5 übrig — aber 12,5 dieſer Säure fordern nur 24 Bleioxyd, und 1,5 Salzſäure 6, folglich iſt ein Ueberſchuß von 22,5 Bleioxyd. Eher würde die Analyſe unter die Formel gebracht werden können, daß beide Bleiſalze baſiſch wären, oder eine Verbindung von einem Arsenias sesquiplumbicus mit einem Phosphas sesquiplumbicus =

$$\dot{P}b^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^2 + \ddot{P}b^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s^2.$$

5) Kohlenſaures Bleioxyd. Weißbleierz.

Es iſt leicht an ſeinem Verhalten vor dem Löthrohre, worin es mit gewöhnlichem Bleioxyd übereinkömmt, an ſeinem Schwarzwerden durch Schwefelwaſſerſtoff oder hydrothionſaure Alkalien, und an ſeinem Aufbrauſen in Säuren zu erkennen.

Die Kohlenſäure wird durch den Gewichtsverluſt bei Auflöſung in verdünnter Salpeterſäure, und der Bleigehalt auf die gewöhnliche Weiſe beſtimmt. Seine Miſchung kömmt ganz mit dem künſtlich bereiteten überein. Die Formel iſt: $\dot{P}b\,\ddot{C}^2$.

Kieſelerde, Thonerde, Kohle (im ſogenannten Schwarzbleierz) können zufällig eingemengt ſeyn.

6) Das molybdänſaure Blei und 7) das chromſaure Blei ſ. Molybdän und Chrom.

322. Verbindungen des Bleioxyds mit Erden. Blei-Gummi.

An die Bleiſalze ſchließt ſich das Blei-Gummi nach der Analyſe von Berz. *) unmittelbar an, indem die Thonerde in demſelben gleichſam die Rolle einer Säure ſpielt. In einem paſſenden Apparate wurde das ausgetriebene Waſſer durch Aetzkali feſt und der geringe Antheil ſchwefliger Säure zugleich mit gewonnen, der dann durch Salpeterſalzſäure in Schwefelſäure verwandelt wurde. Das Bleioxyd wurde von der Thonerde durch Auflöſen beider in concentrirter Salzſäure, und Auslaugen der ſalzſauren Thonerde durch Alkohol getrennt, worauf die Thonerde durch Ammoniak niedergeſchlagen, und die Menge des Bleioxyds nach der Menge des getrockneten ſalzſauren Bleis beſtimmt wurde. Es ergab ſich daraus: $\ddot{P}b\dddot{Al}^{4}. + 12\ Aq.$

Der Gehalt an ſchwefliger Säure, Kalk, Eiſen und Manganoxyd ſcheint zufällig zu ſeyn.

Von andern Erden läßt ſich das Blei leicht durch Auflöſen in Salpeterſäure und Niederſchlagung durch Schwefelſäure trennen.

323. Künſtliche Legirungen des Bleis mit andern Metallen.

Die Trennung des Bleis vom Silber, Kupfer, Eiſen, Arſenik iſt ſchon oben abgehandelt. Eine Legirung von Blei und Zinn läßt ſich am beſten durch Salpeterſäure zerlegen. Man kocht die Legirung mit dem 6—7fachen Gewichte reiner Salpeterſäure von 1250 ſo lange, bis alles in ein weißes Pulver verwandelt iſt, und kein Salpetergas ſich mehr entwickelt, raucht ſie

---

*) Schw. XXVII. S. 65.

bis faſt zur Trockne ab, löſt wieder in Waſſer auf, ſüßt das Unaufgelöſte ſo lange mit Waſſer aus, bis es nicht mehr durch liquide Hydrothionſäure im geringſten in ſeiner Farbe verändert wird. Das Zinnoxyd, das auf dem Filter geſammelt worden iſt, wird dann geglüht, und das Metall deſſelben nach dem Verhältniſſe von 78,67 pCt. zu Metall berechnet. Die wäſſerige Auflöſung nebſt dem Ausſüßwaſſer wird dann durch Abrauchen etwas concentrirt, und das Blei durch ſchwefelſaures Natron zu ſchwefelſaurem Blei niedergeſchlagen und darnach berechnet.

VI. Eiſen.

324. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Grau, im reinſten Zuſtande ſilberweiß (Berz.) ſtark glänzend, das härteſte und zuſammenhängendſte unter den dehnbaren Metallen, läßt ſich in die feinſten Dräthe ziehen, aber nicht in verhältnißmäßig dünne Platten ausbreiten, hat im geſchmiedeten Zuſtande ein faſeriges Gewebe, und ein ſpec. Gewicht von 7,788, geſchmolzen das reinſte 7,8439, und zu Drath ausgezogen 7,75 (Berz.), wird in der Rothglühehitze weicher und zäher, läßt ſich in der Weißglühehitze bei 90 — 95° Wedgwood zuſammenſchweißen, und ſchmilzt erſt im heftigſten Feuer bei 158° Wedgwood, wird vom Magnet gezogen, und läßt ſich durch Streichen damit leicht magnetiſch machen.

In der Luft, noch beſſer im Sauerſtoffgas, zum Weißglühen gebracht verbrennt es unter lebhaftem Funkenſprühen zu geſchmolzenem Oxydul (nach Berz. Oxydo-Oxydul) — in der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, überzieht es ſich ohne bemerkliche Feuerentwicklung mit

einer Lage Oxydul. — Mit Waſſer unter dem Zutritte der Luft in Berührung oxydirt es ſich leicht, oder verwandelt ſich in ſogenannten Eiſenroſt (Eiſenoxydhydrat).

Es bildet zwei ſehr beſtimmte Oxydationsſtufen:

1) Das Eiſenoxydul, oder Protoxyd des Eiſens (O. ferrosum) iſt künſtlich bereitet, am beſten durch Oxydation vermittelſt Waſſerdämpfe in der Glühehitze, ſchwarz, feinpulverig, ohne metalliſchen Glanz, vom Magnet anziehbar, leichter ſchmelzbar als Eiſen. Mit Waſſer tritt es unter gewiſſen Umſtänden (ſ. Eiſenoxydulſalze) zu einem Hydrat zuſammen, das weiß iſt, in der Hitze des kochenden Waſſers ſein Waſſer verliert, und ſchwarz wird.

2) Das Eiſenoxyd, oder Eiſendeutoxyd (O. ferricum), künſtlich bereitet, ſtellt ein braunrothes, doch nach Verſchiedenheit der Bereitungsart auch wohl dunkleres, faſt ſchwarzes erdiges Pulver dar, das in der Hitze ſich vorübergehend dunkler färbt, etwas ſchmelzbarer als das Metall iſt, und vom Magnet nicht angezogen wird. Es geht gleichfalls mit dem Waſſer eine Verbindung ein, und bildet Eiſenoxyd-Hydrat, das ein bräunlichgelbes oder ockergelbes Pulver darſtellt.

Außer dieſen beiden Oxyden giebt es gleichſam noch ein intermediäres, das in der Natur öfters vorkömmt, namentlich die gewöhnlichen Eiſenerze in Schweden bildet, und auch bei analytiſchen Operationen ſich unter der Arbeit bildet. Berzelius hat die Natur deſſelben näher aufgeklärt, und im Geiſte der Proportionenlehre es außer Zweifel geſetzt, daß es als eine Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul in einem beſtimmten Verhältniſſe (Oxydum ferroso-ferricum) zu betrachten iſt. Die Menge Sauerſtoff, welche es enthält (28,215

pCt. oder auf 100 Metall 39,29 Sauerſtoff), trifft genau mit der Proportionenlehre zuſammen, wenn man ein ſolches Verhältniß legaler Oxyde gegen einander vorausſetzt, daß das Oxyd 3mal ſo viel Sauerſtoff als das Oxydul enthält, und folglich in 100 Theilen aus 69 Eiſenoxyd und 31 Eiſenoxydul oder 2 Mg. Oxyd und 1 Mg. Oxydul zuſammengeſetzt iſt. Es bildet ein ſchwarzes Pulver, und ſoll ſich beim Verbrennen im Sauerſtoffgas und in der Luft gebildet werden und den Hammerſchlag ausmachen. — Einige Oxydulſalze, beſonders arſenikſaures und phosphorſaures Eiſenoxydul oxydiren ſich an der Luft mit großer Leichtigkeit, bis die Grundlage ſich in dieſes Oxydo-Oxydul verwandelt hat. Für die Berechnung des Eiſengehalts bey Zerlegung von Foſſilien iſt die Berückſichtigung dieſer Oxydationsſtufe ſehr wichtig (ſ. unten).

Vor dem Löthrohre verändert ſich das Eiſenoxyd nicht in der äußern Flamme, in der innern wird es ſchwarz und magnetiſch. Vom Borax wird es im Oxydationsfeuer zu einem dunkelrothen Glaſe aufgelöſt, das bei der Abkühlung heller und endlich blaßgelb und ſelbſt farbenlos wird. Von einem großen Zuſatze wird die Farbe permanent dunkelgelb. Im Reductionsfeuer wird das Glas bouteillengrün (von einem Gemiſch von Oxyd und Oxydul), welche Farbe bei vollkommener Reduction zu Oxydul durch fortgeſetztes Blaſen in das Blaugrüne übergeht. Beim Abkühlen nimmt die Farbe ab. Durch kohlenſaures Natron läßt es ſich auf der Kohle reduciren, in die es ſich hineinzieht.

Das Eiſen wird von allen gewäſſerten Säuren, ſelbſt von der Kohlenſäure, leicht angegriffen, und von den meiſten unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas aufgelöſt. Vorzüglich wirkſame Auflöſungsmittel ſind die verdünnte Schwefelſäure, Salzſäure, ſo wie auch die

Salpeterſäure. Erſtere bilden damit Oxydulſalze, letztere beſonders durch Wärme unterſtützt ſogleich ein Oxydſalz. Das Oxydul iſt weniger leicht auflöslich in den Säuren als das metalliſche Eiſen. Das Oxyd löſt ſich am leichteſten in Salzſäure unter Entwickelung von oxydirter Salzſäure auf.

Es giebt zweierlei Eiſenſalze, nehmlich Eiſenoxydul- und Eiſenoxyd-Salze, dann aber auch noch Verbindungen der Oxydul- mit Oxydſalzen, wodurch die phyſiſchen Eigenſchaften und Reactionen vorzüglich in Anſehung der Farbenerſcheinungen ſehr mannigfaltig modificirt werden.

Die Eiſenoxydulſalze ſind farblos oder blaß blaugrün, im neutralen Zuſtande faſt alle im Waſſer und ſämmtlich in ſchwacher Salzſäure oder Salpeterſäure auflöslich. Die löslichen zeigen einen eigenthümlich ſüßen, nachher zuſammenziehenden Geſchmack. Sie werden gefällt:

1) durch reine Alkalien weiß als Hydrat, der Niederſchlag geht bald ins grüne über *);

2) durch kohlenſäuerliche fixe Alkalien weiß, als kohlenſaures Oxydul;

3) durch kohlenſäuerliches Ammoniak eben ſo;

4) durch vollkommen geſättigte Alkalien (Bicarbonate) nicht merklich getrübt:

5) durch phosphorſaure Laugenſalze aus einer concentrirten Auflöſung erſt weiß, aber bald durch An-

*) Nach Berz. (Schw. XV. S. 291.) ſoll dieſer Niederſchlag an der Luft blau werden, und eine zunehmende Menge von Oxyd durch fortdauernde Einwirkung der Luft die Urſache der grünen Farbe ſeyn, welche der Niederſchlag annimmt, ehe er an der Luft völlig gelb wird.

ziehung von Sauerſtoff (ſ. o.) blau, bei 1000facher Verdünnung eben noch opaliſirend;

6) durch arſenikſaure Laugenſalze weiß, flockig, dann dunkler, endlich ſchmutzig grün, gleichfalls bis zu 1000facher Verdünnung;

7) durch eiſenblauſaures Kali im erſten Augenblicke weiß, ſich ſchnell an der Luft bläuend;

7 a) durch blauſaures Eiſenoxydkali im erſten Augenblicke ſchön blau;

8) durch Hydrothionſäure bei möglichſter Neutralität ſchwarz zu Schwefeleiſen, das kohlenſaure Eiſenoxydul auch bei überſchüſſiger Kohlenſäure;

9) durch Galläpfeltinctur im erſten Augenblicke kaum, bald aber, beſonders beim Zutritte der Luft, ins Purpurfarbene, und dann ins Violette und dunkler Blaue verändert — (vergleiche I. Bd. S. 134 fg.)

Die Auflöſungen der Eiſenoxydulſalze verändern ſich ſehr bald an der Luft durch Anziehung des Sauerſtoffs in oxydirte Eiſenauflöſungen, womit zugleich eine mehr gelbe Farbe hervortritt, durch Salpeterſäure unter Mitwirkung der Wärme werden ſie ſchneller in dieſen Zuſtand verſetzt, eben ſo durch liquide oxydirte Salzſäure, endlich entziehen ſie den in Säuren aufgelöſten Oxyden des Goldes, Silbers oder Palladiums den Sauerſtoff, die dadurch reducirt werden.

Die Eiſenoxydſalze ſind größtentheils braun, bei nicht vorſchlagender Baſis großentheils im Waſſer löslich, doch weniger als die Oxydulſalze. Ihre Auflöſungen ſind braunroth, wenn ſie möglichſt neutral ſind, bei überſchüſſiger Säure mehr gelb, und zeigen auch bei großer Verdünnung mit Waſſer noch einige gelbliche

Färbung. Sie ſchmecken ſehr tintenhaft und herbe. Sie werden gefällt:

1) durch ätzende Alkalien rein rothbraun im Anfange als ein baſiſches Salz, das erſt durch Ueberſchuß des Laugenſalzes in Eiſenoxydhydrat verwandelt wird, mit dem ſich ein Theil des Fällungsmittels verbindet;

2) durch kohlenſaure Alkalien gleichfalls rothbraun als Eiſenoxydhydrat, das Anfangs einen kleinen Gehalt an Kohlenſäure ſchwach verbunden zurückzuhalten ſcheint, der Niederſchlag iſt im Ueberſchuſſe des Fällungsmittels unauflöslich;

3) durch vollkommen geſättigte kohlenſaure Alkalien gleichfalls rothbraun;

4) durch phosphorſaure Alkalien weiß, an der Luft unverändert bleibend, bis zu 1500facher Verdünnung;

5) durch bernſteinſaure Alkalien flockig, hell rothbraun, aufgequollen, doch darf kein Ueberſchuß von Säure in der Auflöſung ſeyn, bis zu 5000facher Verdünnung;

6) durch benzoëſaure Alkalien eben ſo, nur etwas heller braunroth und voluminöſer;

7) durch arſenikſaure Alkalien weiß, pulverig, ſich an der Luft nicht verändernd, bis zu 20000facher Verdünnung;

8) durch blauſaures Eiſenkali ſchön berlinerblau, bis zu 100000facher Verdünnung, durch einfache blauſaure Alkalien braun;

9) durch Hydrothionſäure wird das Eiſenoxyd in Eiſenoxydul verwandelt, es fällt Schwefel, aus eini=

gen Auflöſungen, namentlich der pflanzenſauren Eiſen-oxydulſalze, aber auch ſchwarzes Schwefeleiſen nieder;

10) durch hydrothionſaure Laugenſalze ſchwarz zu Schwefeleiſen, bis zu 10000facher Verdünnung;

11) durch Galläpfeltinctur ſchwarzblau, bis zu 120000facher Verdünnung.

12) Durch ſchwefelblauſaures Alkali wird auch bei 20000facher Verdünnung die dann farbloſe Auflöſung hellroth gefärbt, bei hinlänglicher Concentration dunkel hyacinthroth ohne Niederſchlag.

Die im Waſſer ſchwer oder nicht auflöslichen Eiſenoxydſalze und namentlich auch die angeführten Niederſchläge, welche aus ſolchen beſtehen, löſen ſich am leichteſten in Salzſäure auf.

Da ſich die Eiſenoxydulſalze ſchon an der Luft allmählig in Eiſenoxydſalze verwandeln, ſo ſind die meiſten Auflöſungen von Eiſenſalzen Gemiſche von beiden in ſehr abwechſelnden Verhältniſſen, und nur im kryſtalliniſchen Zuſtande, oder wenn ſie durch Auflöſung des natürlich aus beſtimmter Proportion der beiden Oxyde zuſammengeſetzten Oxydo-Oxyduls entſtanden ſind, ſcheinen beſtimmte quantitative Verhältniſſe ihrer beiden Miſchungstheile ſtatt zu finden.

Sie ſind meiſtens lebhaft grün, oder bräunlich, und ſchmecken wie die Oxydſalze. Sie werden gefällt

1) durch reine Alkalien mehr oder weniger grün bis ins Dunkelgrüne, das bald ins Schwarze und dann Ockergelbe übergeht, enthalten ſie reines Oxydo-Oxydul ſogleich ſchwarz

2) durch kohlenſaure Alkalien eben ſo, und zum Theil wird durch einen Ueberſchuß beſonders

von kohlenſaurem Ammoniak der Niederſchlag wieder aufgelöſt;

3) durch blauſaures Eiſenkali mehr hell berlinerblau, doch nach Verſchiedenheit des Verhältniſſes beider Salze heller oder dunkler;

4) durch einfache blauſaure Alkalien blau;

5) durch Hydrothionſäure bei hinlänglicher Neutralität beim erſten Zuſatze gelblich (vom niederfallenden Schwefel), dann bei mehr zugeſetzter Hydrothionſäure ſchwarz;

6) durch hydrothionſaure Alkalien ſchwarz;

7) durch Galläpfeltinktur ſchwarzblau;

Da das Oxydul eine viel ſtärkere Verwandtſchaft zu den Säuren hat als das Oxyd, ſo kann man durch die Fällungsmittel, welche bloß das Oxyd niederſchlagen, wie bernſteinſaure, benzoëſaure, arſenikſaure Salze, theils durch gewiſſe Baſen, welche zwar das Eiſenoxyd, aber nicht das Oxydul abzutrennen im Stande ſind, dieſe Auflöſungen zerlegen, und eben damit berechnen, daß ſie nicht ein Mitteloxyd des Eiſens, ſondern Oxyd und Oxydul zugleich enthalten.

325. Quantitative Beſtimmung.

1) Eine beſondere Schwierigkeit für die Beſtimmung der Menge des Metalls, die bei den bisher abgehandelten Metallen noch nicht vorgekommen, iſt die Unmöglichkeit — ohne ganz beſondere Vorrichtungen — in unſern gewöhnlichen Apparaten das Eiſen metalliſch darzuſtellen. Würde das Eiſen nur eine einzige, beſtimmte Oxydationsſtufe haben, ſo würde man, ſobald die Miſchung dieſes Oxyds bekannt wäre, durch Darſtellung des Eiſens als Oxyd ſeinen Zweck eben ſo

vollſtändig erreichen. Nun aber giebt es zwei Oxyde des Eiſens, und was die Schwierigkeit in Rückſicht auf genaue quantitative Beſtimmung noch um vieles erhöht, neben einer beſtimmten Verbindung auch Mengungen dieſer beiden Oxyde mit einander in mannichfaltigen Verhältniſſen. Um nun der daher rührenden Unſicherheit abzuhelfen, bleibt kein andres Mittel übrig, als das Eiſen auf ſeinen höchſten Oxydationsgrad zu bringen, weil es auf dieſem unter den gewöhnlichen Umſtänden mit einer großen Unveränderlichkeit beharrt, während es als Oxydul, wenn gleich auch in dieſem Zuſtande die Verhältniſſe des Sauerſtoffs und Metalls feſt ſind, ſich unter den gewöhnlichen Umſtänden, die hier vorkommen, nicht behauptet, ſondern fortwährend oxydirt und alſo ſtets wechſelnde Verbindungen von Oxydul und Oxyd darſtellt, wozu noch kömmt, daß gewiſſe Trennungsmittel des Eiſens von andern Subſtanzen dieſen Dienſt nur in Beziehung auf das Oxyd leiſten.

Nur in wenigen Fällen kann man bei Zerlegung von Eiſenerzen oder eiſenhaltigen Foſſilien ſicher ſeyn, in der durch Säure bewirkten Auflöſung das Eiſen ſogleich auf dieſer höchſten Oxydationsſtufe zu erhalten. Man muß alſo in der Auflöſung, die bei eigentlichen Eiſenerzen am beſten durch Salzſäure bewirkt wird, erſt das Eiſen aufs Maximum oxydiren, indem man zur erhitzten Flüſſigkeit Salpeterſäure tropfenweiſe zugießt, ſo lange bis ſich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Wenn ſehr kleine Quantitäten Eiſen mit Erden verbunden ſind, ſo hält es oft ſchwer, ſelbſt auf dieſe Weiſe das Eiſen auf das Maximum zu oxydiren, und wiederholtes Abrauchen und Wiederauflöſen unter Mitwir-

kung der Salpeterſäure führt dann oft allein zum Ziele *). Zur Oxydation des Eiſens iſt die ſalpetrige Salpeterſäure vollkommen tauglich. Die Niederſchlagung muß dann durch ätzendes Ammoniak geſchehen, da bei Anwendung eines fixen Laugenſalzes ein Antheil, der mit dem Eiſenoxyd in Verbindung tritt, durch das vorherige Glühen nicht verjagt werden kann. Das Ammoniak iſt auch vorzüglich darum ſehr anwendbar, weil durch daſſelbe das Eiſenoxyd am beſten von mehrern Metalloxyden, die in einem Ueberſchuſſe des Ammoniaks auflöslich ſind, getrennt werden kann. Man muß die Fällungsmittel im Ueberſchuſſe anwenden, damit das Eiſenoxyd nicht als baſiſches Salz ausgeſchieden werde. Der Niederſchlag wird auf dem Filter gut ausgeſüßt, getrocknet, vorſichtig vom Papier genommen, damit keine Fäſerchen unter denſelben kommen, und in mäßiger Rothglühhitze am beſten über der Weingeiſtlampe getrocknet; zu heftiges Glühen könnte das Oxyd in den Zuſtand des Oxydo-Oxyduls verſetzen:

100 ſind = 69, 34 Metall oder
144, 25 = 100 Metall
= 129, 5 Oxydul
= 139, 4 Oxydo-Oxydul.

Klaproth verwandelt in ſeinen neueſten Analyſen das rothe Eiſenoxyd durch Glühen mit Oel in anziehba-

---

*) Einen Beleg hiezu liefert Hiſingers Analyſe der Hornblende (Schw. N. J. I. 290). Ohngeachtet eine ganze Woche hindurch abwechſelnd Salzſäure und Salpeterſäure angewandt worden war, um das Foſſil aufzuſchließen, und folglich eine völlige Oxydation des Eiſens zu erwarten geweſen wäre, so war das abgeſchiedene Eiſenoxyd nach dem Glühen zwar roth, aber doch noch vom Magnet anziehbar, alſo Oxydo-Oxydul.

res Eiſen, und nimmt es bald für Metall, bald für Oxydul!! Berzelius hat zuerſt auf die Unſicherheit dieſer Methode recht aufmerkſam gemacht *). Er bemerkt, daß auf dieſe Weiſe das Oxyd durch gelindes Glühen wirklich zu Metall reducirt werde, daß wenn man aber das Glühen unter dem Zutritt der Luft (die bei bloßem Auflegen des Deckels auf den Tiegel nicht ganz abgehalten iſt) fortſetze, das Eiſen ſich in Oxydo-Oxydul (Ox. ferroso-ferricum) verwandle, ohne daß man ſich aber darauf verlaſſen könne, daß dieſes vollſtändig geſchehen ſey. Berz. hat daher in allen Reſultaten der Klaprothiſchen Analyſen zum Behuf der Berechnung derſelben eine Correction angebracht, indem er das auf jene Weiſe erhaltene Eiſenoxydul als Oxydo-Oxydul zu 28,14 Sauerſtoff auf 100 berechnete.

Stromeyer hat in ſeinen Unterſuchungen über die Miſchungen der Mineralkörper die Berechnung des Eiſengehalts nach andern Verhältniſſen, als ſie hier zum Grunde gelegt werden, angeſtellt. Er ſieht nehmlich dasjenige Oxyd, welches wir mit Berzelius als ein Oxydo-Oxydul betrachten, als ein ganz eigenes Oxyd an, und nennt es ſchwarzes Oxyd, um es vom eigentlichen Oxydul (das jedoch in ſeinem trockenen Zuſtande gleichfalls eine ſchwarze Farbe hat) und von dem rothbraunen Oxyde zu unterſcheiden. Auf das Daſeyn dieſes ſchwarzen Oxyds in Mineralien könne man ſeiner Meinung nach aus der mehr oder weniger grünen (auch nach dem Beiſpiele des Ilvaits zu ſchließen, aus der ſchwarzen) Farbe deſſelben, und aus der mehr oder weniger grünen oder auch gelbgrünen Farbe der Auflöſung in Salzſäure, wenn dieſelbe in Gefäßen, zu denen die Luft keinen freien Zugang hat, vorgenommen

*) Schw. XII. 37.

wird, ſchließen. Gäbe dagegen die Salzſäure unter dieſen Umſtänden eine farbloſe Auflöſung, ſo könne man mit Sicherheit ſchließen, daß das Eiſen ſtreng auf dem Minimum der Orydation ſich in Foſſile finde. Man ſieht deutlich, daß Stromeyer mit ſeinem ſchwarzen Eiſen-Oryde jenes Orydo-Orydul gemeint hat, was beſonders auch aus ſeiner Bemerkung in der Analyſe des Sphäroſiderits (S. 263) erhellt, daß durch nicht zu ſtarkes Glühen das Orydul ſich in jenes ſchwarze Oryd verwandle. Indeſſen weichen die Verhältniſſe, nach welchen er rothes Oryd auf ſchwarzes, und eben ſo Orydul auf daſſelbe reducirt, und darnach in mehrern Analyſen den Eiſengehalt beſtimmt hat, doch ſehr von denen, die Berzelius durch genaue Verſuche beſtimmt haben will, ab. Höchſtens das Verhältniß des Oryds zum ſchwarzen beſtimmt er durch die Zahlen:

2,283 : 2,143,

in einem andern Falle

1,080 : 1,014,

Verhältniſſe, die mit demjenigen von

144,25 : 139,4

nicht übereinſtimmen, welche ſtatt jener erſten Zahl vielmehr geben:

2,283 : 2,194,

daſſelbe gilt für das Verhältniß des ſchwarzen Oryds zum Orydul, wofür Stromeyer die Zahlen aufſtellte:

2110 : 2018,

da nach näherm Verhältniſſe

139,4 : 129,5,

vielmehr das Verhältniß

3172 : 2018

reſultirt.

Die Ausmittelung der Orydationsſtufe, auf welcher ſich das Eiſen in dem zerlegten Körper (beſonders in Foſſilien, die zur erſten Klaſſe gehören) befand, hat immer ihre Schwierigkeiten. Die Farbe deſſelben giebt nie eine ganz beſtimmte Anzeige, denn die ſchwarze Farbe deutet eben ſowohl auf Eiſenoxydul, als Oxydo-Oxydul, und die Farbloſigkeit eben ſowohl auf Oxydul als Oxyd. Die Probe von der Uebereinſtimmung oder Nichtübereinſtimmung der nach dem angenommenen Verhältniſſe von Sauerſtoff berechneten Menge des Eiſens, wenn ſie zu den übrigen gefundenen Beſtandtheilen addirt wird, mit dem ganzen Gewichte des in Arbeit genommenen Körpers kann irre führen, da ſowohl die eine als die andere von einer ſonſtigen Ungenauigkeit der Analyſe mit abhängen kann. Um ein ganz ſicheres Reſultat zu erhalten, räth Berz., das fein gepulverte Mineral in einem kleinen Apparat zu glühen, indem man einen neuen Strom von Waſſerſtoffgas oder Schwefelwaſſerſtoffgas darüber leitet, und das dabei geſammelte Waſſer für ſich ſammelt und wiegt. In dieſem Falle dürfen keine andern Oxyde gegenwärtig ſeyn, die ſich zugleich reduciren.

2) Weniger ſicher iſt die Methode, die Menge des Eiſenoxyds durch Niederſchlagung mit blauſaurem Eiſenkali aus der Menge des erhaltenen Berlinerblaus zu beſtimmen, doch kann ſie mit gehöriger Vorſicht angewandt in vielen Fällen ausreichen, und gewährt den Vortheil, daß ſie auch angewandt werden kann, wenn das Eiſen ſich mit Alaunerde und Talkerde in einer Auflöſung befindet, in welchem Falle bei Niederſchlagung des Eiſenoxyds durch ätzende Alkalien noch weitere Operationen erforderlich ſind, um das Eiſenoxyd von den zugleich mit niedergeſchlagenen Erden zu trennen (vgl. Mineralwaſſer 241).

3) Die **bernſteinſ.** und **benzoëſauren** Alkalien werden nur in einzelnen beſtimmten, weiter unten anzugebenden Fällen angewandt, um das Eiſen von andern Subſtanzen abzutrennen. Bei dieſer Art der Niederſchlagung iſt beſonders darauf zu ſehen, daß die Auflöſung keine freie Säure enthalte (vgl. I. Bd. S. 216. 217.). Um dieß um ſo ſicherer zu erreichen, ſättigt man die Flüſſigkeit mit Ammoniak, welches in einigem Ueberſchuſſe zugeſetzt wird, ſo daß ſich ein wenig Eiſenoxyd niederſchlägt. Es geſchieht immer beim Zuſetzen des Ammoniaks, daß Eiſenoxyd ſogleich niederfällt, dieſes löſt ſich aber nach einiger Weile wieder auf. Man ſetzt dann wieder ein wenig Ammoniak zu, läßt das Gemenge an einem + 20 — 30° C. warmen Orte ein Paar Stunden ſtehen, und wenn der Niederſchlag wieder verſchwunden iſt, werden einige Tropfen wieder zugeſetzt, und die Flüſſigkeit wird aufs Neue ſich ſelbſt überlaſſen. Man fährt hiermit ſo lange fort, bis endlich eine Portion Eiſenoxyd unaufgelöſt zurückbleibt. Das Ammoniak muß ſehr verdünnt ſeyn. Zur Niederſchlagung bedient man ſich am beſten des bernſteinſauren Natrons, weil man dieſes durch Kryſtalliſation vollkommen neutral erhalten kann. Berzelius Rath, die Niederſchlagung durch Erwärmung der Flüſſigkeit zu befördern, iſt unſers Erachtens nicht zu befolgen, weil dabei eine Zerlegung in baſiſches und ſaures Salz geſchieht, welches letztere aufgelöſt bleibt. Der Niederſchlag wird auf dem Filter mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, und hierauf läßt man Waſſer mit kauſtiſchem Ammoniak gemengt, hindurchgehen, um einen Theil der Bernſteinſäure auszuziehen, weil man dann beim Glühen weniger zu befürchten hat, daß das Eiſenoxyd von der Säure zu Oxydul reducirt werde. Man glüht den Niederſchlag in einem Gefäß von Porzellan,

oder im Platintiegel, welche aber im Anfange bedeckt ſeyn müſſen, weil die Maſſe oft gelinde decrepitirt, dann läßt man aber der Luft freien Zutritt. Der Rückſtand kann als rothes Oxyd (denn bei obigem Verfahren finden ſich nur ſehr wenige dem Magnet folgſame Theilchen dabei), in Rechnung genommen werden.

4) Das arſenikſaure Kali ſcheint gleichfalls eine bequeme Methode an die Hand zu geben, die Menge des Eiſens aus dem Gewichte des Niederſchlags unmittelbar zu beſtimmen, da das arſenikſaure Eiſenoxyd, ohne zerſetzt zu werden, das Glühen verträgt:

100 = 31, 16 Eiſenoxyd
= 21, 60 Metall.

5) Herſchels Verfahren ſ. beim Mangan.

326. Natürliches gediegenes Eiſen. Nickel-Eiſen.

Bis jetzt hat man in der Natur mit Sicherheit nur eine Art des gediegenen Eiſens, das ſogenannte Meteoreiſen gefunden, das ſtets mit Nickel verbunden iſt. Die Trennung deſſelben vom Nickel ſ. dieſes Metall.

327. Natürliches Schwefeleiſen, Magnetkies. Schwefelkies. Seleneiſen.

Das Eiſen kömmt häufig mit Schwefel verbunden in der Natur vor, theils für ſich allein, theils wie ſchon aus dem Früheren erhellt, mit Kupfer, Blei, Antimon, Arſenik. Die einfachen Verbindungen des Schwefels mit Eiſen haben, was ihre Miſchung betrifft, zu ſehr intereſſanten Erörterungen in der analytiſchen Chemie Veranlaſſung gegeben. Prouſt hat zuerſt beſtimmt auf die zwei Stufen der Schwefelung des Ei-

ſens aufmerkſam gemacht *). Hatchett hat dieſe intereſſante Bemerkung durch die Analyſe des ſogenannten Magnetkieſes oder Leberkieſes beſtätigt **). Weiter hat Stromeyer noch mehr Licht über dieſen Gegenſtand verbreitet ***), doch verdanken wir es vorzüglich Berzelius, daß dieſer Gegenſtand mit der Proportionenlehre überhaupt in einen ſo ſchönen Zuſammenhang gebracht worden iſt ****).

1) Magnetkies. Schwefeleiſen im Minimum. Erleidet im Kolben über der Weingeiſtlampe keine Veränderung, in der offenen Röhre giebt er ſchweflige Säure ohne Sublimat, in der äußern Flamme wird er zum Eiſenoxyd unter Entbindung des Geruchs nach ſchwefliger Säure geröſtet, in der innern Flamme ſchmilzt er bei hinlänglicher Hitze zu einem Korne, deſſen Bruch kryſtalliniſch und metalliſch glänzend iſt.

Hatchett verfuhr ungenau in der Analyſe, indem er erſt mit Salzſäure, und dann mit Salpeterſalzſäure behandelte, wobei ein ziemlicher Antheil Schwefel unaufgelöſt blieb, ein Theil ſich in Schwefelſäure verwandelte, aber zugleich ein Theil Schwefel mit Waſſerſtoff als Schwefelwaſſerſtoffgas entwich, den er ganz vernachläſſigte! Unſtreitig iſt der ſicherſte Weg der Zerlegung die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelſäure, des Eiſens in Eiſenoxyd, durch Behandlung mit Salpeterſalzſäure in der Wärme, und Beſtimmung der Menge beider Beſtandtheile auf die bekannte Weiſe, wornach man dann die Miſchung als Schwefel-

*) Gilb. Annalen. XXV. S. 44.

**) a. d. O. S. 58.

***) a. d. O. Bd. XLVIII. S. 183.

****) a. d. O. Bd. XXXVII. S. 206.

eiſen berechnet. Eine andere Methode, auf die Stromeyer hindeutet, deſſen genauere Arbeit bis jetzt noch nicht bekannt geworden iſt, beſtünde darin, den Magnetkies in Salzſäure aufzulöſen, und aus der Menge des erhaltenen Schwefelwaſſerſtoffgaſes die Menge des Schwefels zu berechnen. Wäre der natürliche Magnetkies vollkommen übereinſtimmend mit dem auf die gehörige Weiſe bereiteten Schwefeleiſen auf dem Minimum, ſo müßte allerdings bei dieſer Einwirkung der Salzſäure die ganze Verbindung ſich in Schwefelwaſſerſtoff und Eiſenoxydul auflöſen, indem die zwei Theile Schwefel, welche mit einem Antheile Eiſen verbunden ſind, gerade ſo viel Waſſerſtoff zu ihrer Sättigung erfordern (nehmlich 2 Antheile oder 4 Volumina) als aus dem Waſſer Sauerſtoff frei wird (nehmlich 2 Antheile oder 2 Volumina), um das Eiſen in Oxydul zu verwandeln. Man findet aber, daß bei Behandlung des Magnetkieſes mit Salzſäure ſtets ein Antheil Schwefel ausgeſchieden wird, ſo daß alſo nicht genug Waſſerſtoff entbunden wird, um allen Schwefel in hydrothionſaures Gas zu verwandeln, auch findet man bei der Berechnung der Miſchung des Magnetkieſes keine vollkommene Uebereinſtimmung mit der Miſchung des gehörig bereiteten Schwefeleiſens vom Minimum, ſondern in jenem einen in verſchiedenen Arten von Magnetkies bald größern, bald geringern Ueberſchuß von Schwefel als in dieſem letzteren. Stromeyer hat die Urſache davon in der mechaniſchen Einmengung von eigentlichem Schwefelkies (Schwefeleiſen auf dem Maximum) im Magnetkies geſucht, und ſogar die Verhältniſſe beider in zwei von ihm zerlegten Magnetkieſen durch Zahlen beſtimmt *). Berzelius erinnert aber mit Recht, daß dieſe Erklärung da nicht zuläſſig ſey, wo das Erz

*) Gilb. Annalen a. a. O.

ſelbſt auf ſeiner polirten Fläche eine ganz gleichförmige Textur zeigt, und auch nicht daraus erklärlich ſey, warum gewiſſe Magnetkieſe nur einen ſo ſchwachen Magnetismus zeigen, da der bloß eingemengte Schwefelkies die magnetiſche Kraft des eigentlichen Magnetkieſes doch nicht ſchwächen könnte. Er findet es daher viel wahrſcheinlicher, daß gerade ſo wie die beiden Oxyde des Eiſens in gewiſſen beſtimmten und den allgemeinen Miſchungsgeſetzen unterworfenen Proportionen ſich mit einander in der Natur verbunden zeigen, auch die beiden Schwefelungen des Eiſens (der Magnetkies im engern Sinne, und der Schwefelkies, das Sulphuretum und Bisulphuretum) ſich in zwar verſchiedenen, aber doch gleichfalls, was die Verhältniſſe der Zahlen betrifft, ſehr geſetzmäßigen Verhältniſſen (ſo nehmlich, daß der Schwefel in dem Antheile der einen Schwefelung ein Vielfaches iſt von der ganzen Anzahl Schwefel in dem Antheile, womit die andere Schwefelung in die Verbindung eintritt) mit einander verbinden können, entwickelt auch die ſich aus dieſer Hypotheſe ergebenden Formeln, und beſtimmt darnach den Gehalt an Eiſen und Schwefel, wo dann die auffallende Uebereinſtimmung mit den Reſultaten wirklicher Analyſen allerdings ſehr zu Gunſten der Hypotheſe ſpricht *). So hat dann auch Berz. für zwei von Stromeyer zerlegte Magnetkieſe folgende Formeln berechnet:

für den Magnetkies vom Harz:

$$Fe\,S^4 + 6\,Fe\,S^2$$

und für einen lichten Magnetkies von den Pyrenäen:

$$Fe\,S^4 + 2\,Fe\,S^2$$

*) Schw. XXII. 290. vgl. auch Berz. Handbuch der Chemie 2r Bd. 2te Abth. S. 572. Wo fünf künſtlich darzuſtellende Schwefelungsſtufen des Eiſens nachgewieſen ſind.

letzterer war nicht magnetiſch. Seltener kömmt im Mineralreiche das reine Bisulphuret ($Fe S^2$) vor. Es efflorescirt an der Luft zu ſchwefelſ. Eiſenoxydul, ſetzt bei der Auflöſung in Salzſäure keinen Schwefel ab, und giebt reines Schwefelwaſſerſtoffgas ohne Beimengung von Waſſerſtoffgas.

2) Schwefelkies, Eiſenkies. Schwefeleiſen auf dem Maximum. Unterſcheidet ſich vom Magnetkies durch ſeine Härte und den Geruch nach reinem Schwefel, den die Funken, welche er mit dem Stahl giebt, verbreiten, ſtößt auch im Kolben über der Weingeiſtlampe einen Geruch nach Schwefelwaſſerſtoff aus, und giebt auch einen Sublimat von Schwefel, der am Ende einer ſteigenden Hitze weniger flüchtig als Schwefel iſt, und das röthliche Anſehen von Schwefelarſenik hat. Der wohl durchgebrannte Schwefelkies verhält ſich dann wie Magnetkies, und wird namentlich vom Magnet angezogen.

Die Zerlegung geſchieht ganz auf dieſelbe Weiſe, wie die des Magnetkieſes. Das Eiſen ſcheint neben Schwefel auch zugleich mit Selen verbunden vorzukommen, wenigſtens ſcheint zu Graslitz in Böhmen ein ſolcher ſelenhaltiger Schwefelkies vorzukommen, weßwegen das aus dem daraus gewonnenen Schwefel bereitete Graslitzer Vitriolöl ſelenhaltig iſt. Man löſt einen ſolchen Schwefelkies durch Salpeterſalzſäure auf, wobei ſich das Selen in Selenſäure verwandelt, ſchlägt dieſe durch Hydrothionſäure nieder, löſt den Niederſchlag abermals in Salpeterſalzſäure auf, zerſetzt alle noch etwa überſchüſſig vorhandene Salpeterſäure durch Salzſäure, und ſchlägt dann kochend durch ſchwefelſaures Ammoniak das Selen nieder, das man dann noch aufſublimiren kann (vergl. Wöhler in Gilb. Ann. 1821. III. 204.).

327. b. Arſenikeiſen mit Schwefeleiſen. Mißpickel.

Giebt für ſich im Kolben einen rothen Sublimat von Schwefelarſenik, und endlich bei verſtärktem Feuer einen von metalliſchem, kryſtalliſirtem Arſenik. Auf Kohlen vor dem Löthrohr giebſt es erſt einen ſtarken Arſenikgeruch, ſchmilzt am Ende zu einer Kugel, und verhält ſich dann wie geſchmolzener Magnetkies.

Die Analyſe des Mißpickels gewährt mehr Schwierigkeit, ſo wie überhaupt die völlige Abſcheidung des Arſeniks aus den meiſten Verbindungen, in die er eingeht, zu den ſchwerern Problemen der analytiſchen Chemie gehört. Lampadius *) hat in der Analyſe des Mißpickels den Schwefel gänzlich überſehen. Ob die Schuld an ſeiner Waldenburger Retorte lag, in welcher er die Abſcheidung des Arſeniks durch Sublimation vornahm, daß nehmlich der Schwefel durch die Poren derſelben durchdrang? Wenn er übrigens behauptet, daß der Rückſtand nach der Sublimation ſich in verdünnter Schwefelſäure vollkommen auflöſen, und nach dem Abdampfen reinen Eiſenvitriol geben werde, ſo müſſen wir hierbei irgend einen Irrthum vorausſetzen. Die Zerlegung des Mißpickels auf naſſem Wege durch Königswaſſer hat ihre große Schwierigkeiten. Nur durch öfteres Abziehen deſſelben kann der Arſenik in vollkommne Arſenikſäure verwandelt werden, die ſich aber dann mit dem zugleich gebildeten Eiſenoxyd zu arſenikſ. Eiſen vereinigt, deſſen weitere Zerlegung neue Schwierigkeiten macht (ſ. arſenikſ. Eiſen). Indeſſen könnte man dann das Ganze in Salpeterſäure auflöſen, die Schwefelſäure durch ſalpeterſ. oder eſſigſ. Baryt niederſchlagen, den

*) Handbuch S. 309.

Niederſchlag wieder in Salpeterſäure auflöſen, um den etwa mit niedergefallenen arſenikſauren Baryt von dem ſchwefelſauren zu trennen, hierauf ſo viel möglich mit Ammoniak neutraliſiren, die Arſenikſäure durch eſſigſaures Blei als arſenikſaures Blei abſcheiden, das etwa überflüſſig zugeſetzte Blei mit Schwefelwaſſerſtoff entfernen, und endlich durch Ammoniak das Eiſenoxyd abtrennen. Im Ganzen führt aber der von Chevreuil *) eingeſchlagene Weg ſchneller zum Ziele. Man erhitzt nehmlich das fein pulveriſirte Erz in einer kleinen Glasretorte über der Weingeiſtlampe bis zum gelinden Rothglühen, wobei der größte Theil des Arſeniks ſich theils als metalliſcher Arſenik, theils als Schwefel-Arſenik im Minimum (weil nehmlich Ueberſchuß von Arſenikmetall vorhanden iſt) ſublimirt. Der genau gewogene Sublimat wird mit Kalilauge digerirt, in welcher ſich der Schwefel-Arſenik auflöſt. Aus dem Gewichte des rückſtändigen Arſenikmetalls beſtimmt man die Menge des aufgelöſten Schwefelarſeniks, und berechnet daraus nach dem Verhältniſſe von 70 Arſenik zu 30 Schwefel die Menge dieſer beiden Beſtandtheile. Der Rückſtand in der Retorte, der nun eine Art von Magnetkies geworden iſt, wird dann in Salzſäure aufgelöſt. Hiebei entband ſich in Ch. Verſuchen Schwefel-Waſſerſtoffgas, und es blieb etwa $\frac{1}{20}$ des Ganzen unaufgelöſt. Die erhaltene Auflöſung wird dann concentrirt, um die überflüſſige Säure zu verjagen, dann mit Waſſer verdünnt und über Kali gekocht, dabei fällt Eiſenoxydul nieder, das durch Glühen oder noch ſicherer durch abermaliges Auflöſen in Salpeterſalzſäure, Niederſchlagung durch Ammoniak und Glühen, in Eiſenoxyd verwandelt wird. Bei der oben bemerkten Anwendung der Salzſäure hat

*) Gilb. Ann. XLI. S. 332.

man nicht zu befürchten, daß ſich zugleich Arſenik mit aufgelöſt habe, wie denn auch in Ch. Verſuche nach vorgängiger Sättigung des Kalis durch Salzſäure der Schwefel-Waſſerſtoff keine Spur von Arſenik anzeigte. Was die Salzſäure nicht aufnimmt, iſt Arſenikmetall mit Schwefel im Ueberſchuß. Bei einer Deſtillation deſſelben ſublimirte ſich Schwefel-Arſenik im Maximum (Auripigment), und es brannte ein Theil des Schwefels ab. Aus dem Auripigment berechnet man nach dem Verhältniß 61 Arſ. zu 39 Schwefel jenen, und erhält ſo auch die Menge des Schwefels. Eine kleine Menge Eiſenoxyd und etwas eingemegter Quarz kann dann noch in der Retorte zurückgeblieben ſeyn. Will man recht genau verfahren, ſo kann man auch dieſen Rückſtand aus Arſenik und Schwefel durch Salpeterſalzſäure in Säuren verwandeln, aus der Menge der erhaltenen Schwefelſäure die Menge des Schwefels, und nach Abzug ſeines Gewichts vom Gewichte des Ganzen die Menge des Arſeniks beſtimmen. Die Reſultate der Analyſen Stromeyers und Chevreuils ſtimmen ſehr nahe überein:

	Stromeyer.	Chevreuil.
Eiſen	36,04	34,938
Arſenik	42,88	44,418
Schwefel	21,08	20,132

und die nach der Formel, daß der Mißpickel eine Verbindung von einem Antheil Biarſenictum des Eiſens mit einem Antheil Schwefeleiſen auf dem Maximum (Schwefelkies), alſo $Fe\,AS^2 + FeS^4$ ſey, weicht nur unbedeutend von den Reſultaten der Stromeyerſchen Analyſe ab.

328. Eiſenoxydul (Magneteiſenſtein). Eiſenoxyd (Eiſenglanz, Roth-Eiſenſtein u. ſ. w.) Verbindungen des Oxyds mit dem Oxydul. Eiſenoxydhydrat (Brauneiſenſtein, die verſchiedenen Eiſen-

erden u. ſ. w.). Trennung des Eiſens von den Erden und dem Kalke.

Kein Metall kömmt ſo häufig mit Sauerſtoff in verſchiedenen Verhältniſſen verbunden, theils rein für ſich, theils aufs innigſte mit Erden, vorzüglich Kieſelerde und Thonerde, ſeltener Talkerde und Kalk, verbunden in der Natur vor als das Eiſen. Für den Mineralogen ergeben ſich damit eine Menge verſchiedener Gattungen, Arten und Abarten, für den Chemiker exiſtiren indeſſen, ſofern auf den weſentlichen chemiſchen Karakter Rückſicht genommen wird, nur drei Hauptgattungen:

1. Eiſenoxydul (O. ferrosum). 2. Eiſenoxyd (O. ferricum) und 3. Eiſenoxydo-Oxydul (O. ferroso-ferricum). Hiezu kömmt noch eine 4te Art, nehmlich 4. Eiſenoxyd-Hydrat (Hydras ferricus). Bei jeder Zerlegung ſolcher Erze kömmt alles darauf an, alles Eiſen in denſelben auf einen beſtimmten feſten Oxydationspunkt zu bringen, von welchem aus die Berechnung geſchehen kann.

1. Eiſenoxyde ohne Waſſer.

a) Im allgemeinen laſſen ſich dieſe Erze ſchon durch Säuren aufſchließen, und zwar iſt die Salzſäure das paſſendſte Auflöſungsmittel für dieſelben. So fand namentlich Bucholz *), daß der Eiſenglimmer, der rothe Eiſenrahm und der Magneteiſenſtein von Suhla bis auf einige Quarzkörner ſich durch Hülfe der Wärme vollkommen in Salzſäure auflöſten. Iſt die Auflöſung rothgelb ins Braune fallend, ſo kann man ſchon daraus ſchließen, daß das Eiſen bereits auf den höchſten Grad oxydirt war, doch erlangt man erſt die vollkommene Gewißheit, wenn man das Eiſenoxyd durch Ammoniak nie-

*) Gehlen's J. d. Ch. und Ph. III. 104.

derſchlägt, und der Niederſchlag nach dem Glühen an Gewicht nicht zugenommen hat, ſondern mit dem Gewichte des Erzes (die fremdartigen Beſtandtheile mit zugerechnet) übereinſtimmt, und als braunrothes Pulver erſcheint. Dieß war namentlich in jenen Verſuchen Bucholzens der Fall mit dem Eiſenglimmer und dem rothen Eiſenrahm. Iſt die Farbe der Auflöſung dagegen braunroth ins Grünliche fallend, und die des durch Ammoniak erhaltenen Niederſchlags nicht rein braunroth, ſondern ins Grüne oder Graugrüne ſich ziehend (wie z. B. in Bucholzens Verſuchen beim Magneteiſenſtein), ſo muß durch Hinzutröpfeln von Salpeterſäure zur ſalzſ. Auflöſung unter Mitwirkung der Wärme das Eiſen auf das Maximum oxydirt, das Oxyd durch Ammoniak niedergeſchlagen und nach dem Glühen ſeine Menge beſtimmt werden, die Gewichtszunahme, welche das Eiſen durch die höhere Oxydirung erhalten, entſcheidet dann darüber, ob das Erz reines Oxydul oder ein Oxydo-Oxydul war. Beträgt nehmlich die Gewichtszunahme ſo viel, daß ſie bei der Berechnung des Gehalts des Sauerſtoffs in der angewandten Menge des Erzes nach dem Verhältniſſe, wie ſie oben für das Oxydul angegeben, gerade die Hälfte des urſprünglichen Sauerſtoffs beträgt, ſo war das Erz reines Oxydul, beträgt die Gewichtszunahme weniger, ſo war ſchon von Anfange an ein Theil des Erzes im Zuſtande des Oxyds, oder es iſt eine Verbindung von Oxyd mit Oxydul. Zwar ergiebt ſich als nächſtes Reſultat einer ſolchen Analyſe nur, daß das Eiſen in dem unterſuchten Erze auf einer Mittelſtufe der Oxydation zwiſchen dem Oxydul und Oxyd ſich befinde, da aber bei der Berechnung des Sauerſtoffgehalts eines ſolchen vermeintlichen Mitteloxydes die Zahl des Sauerſtoffs in keiner Art als ein vielfaches aufzufaſſen iſt von der Sauerſtoffmenge, welche

das Eiſen in ſeinen übrigen Oxydationsgraden aufnimmt (ſo weit wenigſtens bis jetzt die genauen Zerlegungen ſolcher Eiſenerze durch Gay-Luſſac und Berzelius auswieſen), ſo hat Berz. im Geiſte der Proportionenlehre die viel wahrſcheinlichere Anſicht aufgeſtellt, daß dergleichen Oxyde wahre chemiſche Verbindungen von Oxyd mit Oxydul ſeyen, in welchen jenes als elektronegativer Körper die Rolle einer Säure, dieſes die Rolle einer Baſe übernimmt *). Bei dieſer Vorausſetzung läßt ſich alles unter die Categorie feſter Verhältniſſe bringen. In den bis jetzt zerlegten Eiſenerzen dieſer Art, welche ſämmtlich magnetiſch ſind, ſind gerade 2 Antheile Eiſenoxyd mit einem Antheil Oxydul verbunden, oder die Menge des Sauerſtoffs des erſteren beträgt 3mal ſo viel als die des letztern, und die Formel iſt:

$$\ddot{F}e + 2\,\dddot{F}e.$$

oder in 100 Theilen der Zuſammenſetzung ſind:

Eiſen 71,86. Sauerſtoff 28,14.

In einigen Fällen ſcheinen ſolche Magneteiſenſteine auch bloße innige Gemenge von Oxydul und Oxyd zu ſeyn, wenigſtens bemerkt Bucholz von dem Magneteiſenſtein von Suhla, daß man darin durch das bloße Auge gräulich-rothbraune kryſtalliniſche Körner, die ein braunrothes, und ſchwarze, die auch ein ſchwarzgraues Pulver geben, unterſcheiden könne.

b) Haben die Eiſenoxyderze einen ſo ſtarken Zuſammenhang, daß ſie nicht durch Säuren hinlänglich aufgeſchloſſen werden können, wie dieß namentlich der Fall iſt, wenn das Oxyd mit Kieſel- und Thon-Erde innigſt gemengt iſt, oder wenn ein Antheil Phosphorſäure mit dem Eiſenoxyd verbunden iſt, ſo muß man Aetzkali oder

---

*) Beilagen u. ſ. w. Oxydum ferroso-ferricum. Schw. XV. 290.

kohlenſäuerliches Kali zu Hülfe nehmen, und übrigens ganz ſo wie bei der Zerlegung der harten Steinarten verfahren. Bei dieſer Zerlegungsweiſe überzeugt man ſich auch ſogleich von dem Mangangehalte des Erzes, und kann dieſen auch abſcheiden, indem man durch Aufweichen der geglühten Maſſe in Waſſer eine grasgrüne Auflöſung des Mangans in der Kalilauge erhält. Die Abſonderung des Eiſenoxyds von der Kieſelerde, Thonerde, Talkerde, dem Kalke, geſchieht übrigens ganz auf die im erſten Bande angegebene Weiſe. Ueber die Art der Abtrennung des Eiſens vom Mangan iſt gleichfalls ſchon im erſten Bande gehandelt worden; das ausführlichere ſ. beim Mangan. Bei ſolchen Zerlegungen von den Eiſenoxyden muß jedesmal auch Rückſicht auf einen möglichen Gehalt an Phosphorſäure, Titanoxyd, und Chromoxyd oder Chromſäure, genommen werden, da dieſe Eiſenerze, wenn ſie in hohem Grade baſiſch ſind, d. h. wenig von der Säure enthalten, leicht mit reinen Eiſenoxyden verwechſelt werden könnten. Einen kleinen Rückhalt an Phosphorſäure erkennt man durch Einkochen eines Antheils des Erzes mit Salpeterſäure und Wiederauflöſen mit Waſſer. Eſſigſaurer Kalk, oder ſchwefelſaures Eiſenoxydul werden durch einen Niederſchlag in der Auflöſung die Phosphorſäure anzeigen. Das Titan wird ſich als ein weißer Abſatz bei Auflöſung des Erzes in der Salzſäure in der Hitze zu erkennen geben. Das Chrom entdeckt man durch Glühen mit Kali und Wiederaufweichen in Waſſer an der gelblichen Auflöſung und an den karakteriſtiſchen Reactionen des chromſauren Kalis, nachdem man das überſchüſſige Kali durch Salpeterſäure vorher neutraliſirt hat.

2) Eiſenoxyd-Hydrat.

Ueber die Eigenthümlichkeit des Eiſenoxyd-Hydrats als beſondere natürliche Gattung der Eiſenoxyde haben beſonders Prouſt *), d'Aubuiſſon und Haußmann **) zuerſt ein helleres Licht verbreitet. Das Eiſenoxydhydrat karakteriſirt ſich vorzüglich durch ſeine ochergelbe Farbe. Sein Waſſergehalt iſt ein doppelter, wohl zu unterſcheidender, nehmlich hygrometriſcher und mehr chemiſch gebundener. Auch das ſtark geglühte Eiſenoxyd zieht an der Luft ſehr bald Feuchtigkeit an, und nach Haußmann hatten 100 Gran eines ſolchen aus dem Hydrat durch ſtarkes Glühen erhaltenen blutrothen Oxyds in einem Monat 15,81 Gran Waſſer angezogen. Dieſes Waſſer läßt ſich indeſſen ſchon durch die bloße Wärme eines Stubenofens austreiben. Das mehr chemiſch gebundene Waſſer erfordert aber eine ſtärkere Hitze zu ſeiner Austreibung, die bis zum Glühen des Oxyds gehen muß. Dieſes, vorher ochergelb, erſcheint nur, ſo lange es heiß iſt, ſchwärzlich, geht aber allmählig in das Röthlichbraune und in das Blutrothe über. Der Waſſergehalt iſt ein ſehr conſtanter. Die genaue Beſtimmung des wirklich chemiſch gebundenen Waſſers macht indeſſen große Schwierigkeit, und nur die Proportionenlehre kann darüber entſcheiden. Haußmann giebt die Zuſammenſetzung des Hydrats zu 81,142 Oxyd und 18,858 Waſſer, Berzelius dagegen zu 85,30 F. und 14,70 Waſſer an. Uebrigens kömmt das Eiſenoxyd-Hydrat in mannichfaltigen Verbindungen, die jedoch größtentheils mehr Gemenge

*) Gehlen's Journal d. Ch. u. Ph. III. 401.

**) Haußmann über den gelben Eiſen-Ocher u. ſ. w. in Gilb. Ann. XXXVIII. S. 1. und d'Aubuiſſon das Eiſenhydrat als mineralogiſche Species betrachtet, ebendaſelbſt. S. 41.

als wahre Gemiſche zu ſeyn ſcheinen, namentlich mit Eiſenoxyd, Eiſenoxydul, kohlenſaurem Eiſenoxydul, mit Manganoxyd, Kupferoxyd, phosphorſaurem, ſchwefelſaurem Eiſenoxydul, Thonerde, Kieſelerde u. ſ. w. vor, die ſich nach den bisher vorgetragenen Regeln leicht zerlegen laſſen.

329. Natürliche Eiſenſalze. Schwefelſaures, phosphorſaures, kohlenſaures, arſenikſaures, titanſaures, chromſaures, kleeſaures, kieſelſaures Eiſen.

Das Eiſen bildet mit mehreren Säuren ſehr beſtimmte natürliche Arten von Eiſenſalzen im weiteſten Sinne, von denen jedoch nur das ſchwefelſaure den Karakter eines Salzes im engern Sinne an ſich trägt, da die übrigen im Waſſer unauflöslich und ohne Geſchmack ſind. Im allgemeinen gilt für ihre Zerlegung alles, was ſchon bei den Salzen, und in der Metallreihe bei den Kupferſalzen ausführlich abgehandelt worden iſt.

1) Schwefelſaures Eiſenoxydul, neutrales und baſiſches. (Eiſenvitriol, Eiſenpecherz).

Die Beſtimmung des Waſſergehalts geſchieht auf die oft bemerkte Weiſe. Bei zu großer Hitze entweicht zugleich Schwefelſäure. Die Schwefelſäure wird durch ſalzſ. Baryt abgeſchieden, das Eiſenoxyd durch Ammoniak, nachdem es vorher durch Salpeterſäure vollkommen oxydirt worden iſt. Berzelius führt 4 verſchiedene Arten des ſchwefelſauren Eiſens auf, die ſich theils durch das verſchiedene Verhältniß des Oxyds zur Säure, theils durch den verſchiedenen Grad der Oxydation des Eiſens von einander unterſcheiden. Auch hier kömmt wieder ein Oxydum ferroso-ferricum vor, ſo daß man ein Eiſenvitriolſalz, in welchem daſſelbe ſich vorfindet, als ein wahres Doppelſalz betrachten kann. Alles was von

den Oxydo-Oxydulſalzen geſagt worden iſt, findet hier ſeine Anwendung. Die im Waſſer unauflöslichen baſiſchen Salze werden zum Behuf der Analyſe ſogleich in Salpeter-Salzſäure aufgelöſt. Einen intereſſanten Beleg, wie behutſam man in der Analyſe ſeyn müſſe, giebt das ſogenannte Eiſenpecherz. Klaproth hatte in demſelben durch ſeine Analyſe nur Eiſenoxyd, Schwefelſäure und Waſſer gefunden, und nach dem Verhältniſſe der Säure zum Oxyde zu urtheilen, mußte dasſelbe als ein baſiſches ſchwefelſ. Salz beurtheilt werden. Damit ſtimmte aber nicht gut die ſaure Reaction deſſelben auf Pflanzenpapier, und der Umſtand, daß bloßes Waſſer, das mit dem Foſſile gekocht wurde, demſelben einen ziemlichen Theil ſeiner Schwefelſäure entzog, ohne etwas vom Eiſenoxyd mit aufzulöſen. Stromeyer *) fand nun bei einer neuen Zerlegung deſſelben, daß Klaproth einen weſentlichen und ſehr beträchtlichen Beſtandtheil deſſelben — die Arſenikſäure — gänzlich überſehen habe, und hält daher dieſes Foſſil vielmehr für baſiſches arſenikſaures Eiſenoxyd, und die Schwefelſäure mehr nur eingemengt, als mit dem Eiſenoxyd ſelbſt chemiſch verbunden, was er durch eine Hypotheſe über die Bildung dieſes Eiſenerzes durch Zerſetzung des Mißpickels begreiflich zu machen ſucht. Eine Unterſuchung vor dem Löthrohre, die indeſſen Klaproth nicht angeſtellt hatte, hätte ihn auf den rechten Weg leiten können, denn nach Berz. ſchrumpft es auf Kohle zuſammen, ſtößt einen weißen und dicken Rauch aus, und riecht ſtark und lange nach Arſenik. Wie Klaproth in der eigentlichen Analyſe die Arſenikſäure ſo gänzlich entgangen iſt, iſt einigermaßen aus dem Gange der Analyſe zu erklären, wenn man die

*) Götting. gel. Anz. 1818 208tes Stück.

neuern aufklärenden Verſuche von Berz. über das Verhalten der arſenikſauren Eiſenſalze zu Hülfe nimmt *). Klaproth löſte nehmlich das Pecherz in Salpeterſalzſäure auf, und ſchlug durch Ammoniak nieder. Nach Berzelius iſt nun aber baſiſches arſenikſaures Eiſenoxyd auch im Ueberſchuſſe von Ammoniak nicht auflöslich, ſondern wird aus der Auflöſung in einer Säure gänzlich niedergeſchlagen. Statt des Eiſenoxyds hatte alſo Kl. mit arſenikſaurem Eiſenoxyd zu thun. Nun ſagt er zwar, „der Niederſchlag wurde mit Aetzlauge digerirt, welche aber ebenfalls (ſo wie das überſchüſſige Ammoniak) nichts davon in ſich aufnahm; er bewies ſich auch im übrigen als reines Eiſenoxyd". Berzelius bemerkt aber ausdrücklich, daß baſiſches arſenikſaures Eiſenoxyd, auch wiederholt mit Aetzkali gekocht, nur zum Theil zerlegt werde, der Rückſtand aber, der überbaſiſches arſenikſaures Eiſenoxyd iſt, wie reines Eiſenoxyd ausſehe. Unter ſolchen Umſtänden konnte Kl. leicht zu ſeinem Irrthume verleitet werden. Uebrigens möchte ich faſt bezweifeln, daß alle Schwefelſäure gleichſam als freie in dem Foſſile exiſtire, da durch anhaltendes Kochen mit Waſſer Kl. nur etwa den 3ten Theil hatte ausziehen können. Nach Stromeyer beſteht es übrigens in 100 Theilen aus

33,46 Eiſenoxyd
0,69 Manganoxydul
26,06 Arſenikſäure
10,75 Schwefelſäure
28,48 Waſſer.

2) Phosphorſaures Eiſenoxyd. (Eiſenblauſpath und natürliches Berlinerblau). Schwefelphosphorſaures Eiſenoxyd?

*) Schw. J. N. R. II. 156.

Die Aehnlichkeit der jedoch viel lichtern mehr ſmalteblauen Farbe mit der Farbe des Berlinerblaus hat die Benennung veranlaßt, auch wohl früher die irrige Idee, daß es in ſeiner Miſchung mit dem Berlinerblau übereinkomme. Die Analyſen Fourcroy's, Klaproth's u. ſ. w. haben uns mit ſeiner wahren Natur bekannt gemacht. Es läßt ſich durch Einkochen mit ätzendem Natron zerlegen, die Phosphorſäure tritt dann an das Laugenſalz, und kann durch eſſigſ. Blei zu phosphorſ. Blei niedergeſchlagen nach deſſen Menge beſtimmt werden. Vogel *) fand gleichfalls in der Zerlegung des blättrigen Eiſenblaues dieſen Weg der Analyſe am ſicherſten zum Ziele führend. Er bemerkte dabei, daß ſchon in der Siedhitze des Waſſers ſich alles Kryſtalliſationswaſſer abſcheiden ließ. Ammoniak iſt zur Abſcheidung des Eiſenoxyds aus der Auflöſung dieſes phosphorſauren Eiſens in einer Säure, z. B. Schwefelſäure oder Salzſäure, nicht brauchbar, weil ein Ueberſchuß von Ammoniak alles wieder auflöſt, indem ſich ein leicht auflösliches Doppelſalz aus Phosphorſäure, Eiſenoxydul und Ammoniak bildet. Er hatte daher Aetzkali angewandt. Aus der nun durch Salpeterſäure geſättigten Auflöſung wollte er durch Kochen mit Kalkwaſſer die Phosphorſäure abſcheiden, die Menge des erhaltenen Niederſchlags war aber viel zu gering für die Menge Phosphorſäure, die zu erwarten war. Die Formel iſt $\ddot{Fe}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}{}^{2} + 4\,Aq$. Das ſogenannte Wieſenerz iſt entweder als ein baſiſches phosphorſaures Eiſenoxyd, oder als eine Verbindung von Eiſenoxydhydrat mit phosphorſaurem Eiſenoxydul zu berechnen; die Zerlegung geſchieht gleichfalls am beſten durch Einkochen mit Aetzkali.

---

*) Gilb. LIX. 174.

Dumenil will in den ſogenannten Pittezit von Stadtſtollen zu Freiberg neben Schwefelſäure einen kleinen Gehalt an Phosphorſäure in 100 Theilen 1,75 gefunden haben. Indeſſen läßt ſich aus der Kürze der Notiz die Genauigkeit des Reſultats nicht verbürgen (Tr. N. J. VI. 1. 218).

3) Kohlenſaures Eiſenoxydul. Eiſenſpath. Spathiger Eiſenſtein).

Die Beſtimmung des Kohlenſäuregehalts geſchieht wie bei allen andern kohlenſauren Salzen — am beſten durch Auflöſung in Salzſäure, die leicht geſchieht. Klaproth, der dieſe zwei Arten des ſpäthigen Eiſenſteins analyſirte *), hat in dem einen Falle eine ungenaue Methode angewandt, die Menge des Eiſenoxyds zu beſtimmen. Er löſte nehmlich das Eiſenerz in Schwefelſäure auf, rauchte bis zur Trockne ab, und durchglühte ſtark im Tiegel. Die Maſſe, welche ziegelroth und pulverig aus dem Tiegel kam, wurde mit heißem Waſſer ausgelaugt, das zurückbleibende rothe Eiſenoxyd dann mit etwas Oel angerieben, und die nach dem Ausglühen im Verſchloſſenen erhaltenen 116 Gran für reines Eiſenoxydul genommen. Aber das ſchwefelſaure Eiſen giebt nach dem Glühen kein reines Eiſenoxyd, ſondern überbaſiſches ſchwefelſaures Eiſenoxyd, das dann mit Oel durchglüht einen Theil Schwefeleiſen giebt. Bei der Zerlegung des Spatheiſenſteins, wo das kohlenſaure Eiſenoxydul mit etwas kohlenſ. Manganoxydul und kohlenſ. Kalk verbunden iſt, wandte Kl. das kohlenſaure Natron an, um das vorher oxydirte Eiſen niederzuſchlagen, indem er daſſelbe allmählig zuſetzte, bis die über dem Niederſchlage befindliche Flüſſigkeit waſſerklar war. Bei großer Verdünnung iſt dieß indeſſen kein ſicheres Kennzeichen, daß alles Eiſenoxyd gefällt iſt,

*) Beiträge IV. 107.

noch weniger aber der leinblüthenfarbene Niederſchlag, den das blauſaure Eiſenkali in der rückſtändigen Auflöſung gab. Bemerkenswerth iſt es noch, daß das kleeſaure Kali in der Auflöſung keinen Kalk andeudete, ohngeachtet er ſich weiterhin fand. Uebrigens iſt die Formel ſehr beſtimmt $\dot{F}e\ddot{C}^2$.

4) Arſenikſaures Eiſen. Skorodit.

Chenevix hat bei Gelegenheit der Zerlegung der arſenikſauren Kupfererze auch das arſenikſaure Eiſen, das ſogenannte Würfelerz, einer genauern chemiſchen Prüfung unterworfen. Indeſſen konnte die von ihm befolgte Methode keine genauen Reſultate geben, wie die erſt ſpäter von Berzelius angeſtellten Unterſuchungen ins Klare geſetzt haben. Er ſchloß nehmlich das Erz durch Kochen mit Kali auf, und nahm an, daß dieſes alle Arſenikſäure ausziehe. Berz. hat aber bewieſen, daß auch durch wiederholtes Kochen mit einem großen Ueberſchuſſe von Kali dieß nicht vollſtändig gelinge, ſondern ſtets ein Antheil Arſenikſäure mit dem Eiſenoxydul oder Oxyde verbunden bleibe, und damit ein überbaſiſches Salz bilde. Eben darum erhielt auch Chen. in ſeiner Analyſe viel zu wenig Arſenikſäure.

Wollte man das arſenikſ. Eiſenerz in Königswaſſer auflöſen, die Auflöſung durch Abdampfen ſo viel möglich von der überſchüſſigen Säure befreien, oder auch durch Ammoniak möglichſt neutraliſiren, dann wieder mit Waſſer verdünnen, und durch eſſigſ. Blei niederſchlagen, ſo würde man einen großen Irrthum begehen, wenn man den Niederſchlag ohne weiteres als arſenikſaures Blei anſehen und darnach die Arſenikſäure berechnen wollte. Vielmehr muß dieſer Niederſchlag ſelbſt wieder zerlegt werden. Berzelius erhielt, als er den aus einer ſolchen Auflöſung des arſenikſauren, eiſenhaltigen Nickels

in Königswaſſer mit eſſigſaurem Blei gewonnenen Niederſchlag in Salpeterſäure (Salzſäure ſteht wohl durch einen Druckfehler) auflöſte, einen Rückſtand von Arſenikſäure haltigem rothen Eiſenoxyd. Die Auflöſung wurde nun mit Schwefelſäure gefällt, um das Bleioxyd zu beſtimmen. Da bei dem Auswaſchen des im Anfange durch eſſigſaures Blei erhaltenen Niederſchlags die Auswaſchflüſſigkeit am Ende immer noch eine Spur von Salzſäure gezeigt hatte, ſo wurde zu der mit Schwefelſäure niedergeſchlagenen Auflöſung ſalpeterſaures Silber hinzugeſetzt, um die Salzſäure aus dem erhaltenen ſalzſ. Silber berechnen zu können. Aus der rückſtändigen Flüſſigkeit wurde das überſchüſſig zugeſetzte Silber mit Salzſäure abgeſchieden, und das übrige zur Trockne abgedampft. Dieß war völlig farblos und ließ nach dem Trocknen ein weißes Salz zurück, welches bei Wiederauflöſung im Waſſer einen weißen Stoff unaufgelöſt zurückließ, welcher aufs Filtrum genommen und geglüht wurde. Es war arſenikſaures Bleioxyd. Die mit Kali ſo genau als möglich geſättigte klare Flüſſigkeit gab nun noch arſenikſaures Eiſenoxyd. Dieſe weitläufige Arbeit war erforderlich, um den wirklichen Gehalt an Arſenikſäure in dem erhaltenen Niederſchlage beſtimmen zu können, der ſich nehmlich dadurch ergab, daß man die in dem ſalzſauren Silber enthaltene Salzſäure, das im ſchwefelſ. Bleioxyd enthaltene Bleioxyd, ſo wie das im arſenikſ. Eiſenoxyd enthaltene Eiſenoxyd zuſammen vom Gewichte des Ganzen abzog.

Eine ohne Zweifel ſchneller zum Ziele führende Methode möchte wohl ſeyn, das arſenikſaure Eiſen unter einer Muffel oder auf einem bis zum Glühen erhitzten Scherben ſo lange zu röſten, als noch Dämpfe entweichen. Man wird auf dieſe Weiſe das Eiſenoxyd und etwa beigemengte Kupferoxyd rein zurück erhalten. —

Man könnte auch das arſenikſ. Eiſenoxyd in Salpeterſäure auflöſen, und das Eiſen durch hydrothionſ. Ammoniak als Schwefeleiſen niederſchlagen. Das ſogenannte neutrale arſenikſaure Eiſenoxydul iſt unter dem Namen des Skorodits bekannt. Wird es in Deſtillationsgefäßen erhitzt, ſo nimmt es eine dunkelgraue Farbe an, es ſublimirt ſich arſenige Säure, und das Eiſenoxydul wird auf Koſten der Arſenikſäure höher oxydirt. Durch Auflöſung in Salpeterſäure und Niederſchlagung durch hydrothionſ. Ammoniak iſt es zerlegbar.

5) Kleeſaures Eiſenoxyd. Eiſenreſin.

In Braunkohlenflötzen in Böhmen hat man dieſes ſeltene Eiſenerz gefunden, das man nach ſeiner Miſchung ein Pſeudo-Mineral nennen könnte. Bei der erſten Zerlegung hatte man es für honigſteinſaures Eiſenoxyd genommen, Rivero aber fand, daß es baſiſches kleeſaures Eiſenoxyd ſey (vgl. Schw. N. R. IV. 219). Durch Kali iſt es zerlegbar, und aus der mit Eſſigſäure geſättigten alkaliſchen Lauge läßt ſich dann die Kleeſäure durch ſalzſ. Kalk niederſchlagen.

6) Kieſelſaures Eiſenoxyd. (Silicias ferricus).

Sehr häufig iſt die Kieſelerde in Geſtalt von feinen Quarzkörnern den Eiſenerzen bloß eingemengt, und man erhält dann dieſelben in ihrer kryſtalliniſchen Form bei Auflöſung derſelben in Salzſäure. Scheidet ſich aber dieſelbe bei einer ſolchen Behandlung mehr in gelatinöſen aufgeſchwollenen Klumpen aus, ſo kann man eine wahre chemiſche Verbindung annehmen, und das Eiſenerz als eine Art von kieſelſaurer Verbindung betrachten. Dahin gehört namentlich der ſogenannte Lievrit

und Steckenbergit. Die Zerlegung geſchieht ganz auf dieſelbe Weiſe, wie die der harten Stein- und Erdarten, oder wie beim Lievrit durch unmittelbare Auflöſung in Salzſäure.

7) Chromſaures, 8) titanſaures Eiſen ſ. Chrom und Titan.

330. Künſtliche Verbindungen des Eiſens mit Kohle. Gußeiſen. Stahl. Stabeiſen. Beſtimmung des Kohlenſtoffs.

Die verſchiedenen Sorten von Eiſen werden im allgemeinen ſicherer an ihren phyſiſchen Eigenſchaften erkannt und unterſchieden, als durch die chemiſche Analyſe. Indeſſen hat dieſe doch die vorzüglichſten Aufſchlüſſe über die wahre Natur der verſchiedenen Arten von Eiſen, welche man in der Metallurgie unterſcheidet, gegeben. Sie hat nehmlich nachgewieſen, daß vorzüglich der verſchiedene Gehalt des Eiſens an Kohlenſtoff, und wie es ſcheint (vorzüglich nach Karſtens *) intereſſanten Erörterungen) die verſchiedene Art, wie dieſer Kohlenſtoff mit dem Eiſen verbunden iſt, die Urſache der merkwürdigen Verſchiedenheiten der Eiſenſorten in ihren phyſiſchen Eigenſchaften ſey. Die Beſtimmung des Kohlenſtoffgehalts der verſchiedenen Arten des Eiſens hat dadurch ihre Schwierigkeit, daß bei Auflöſung in verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure ein Theil des Kohlenſtoffs mit dem Waſſerſtoff als gekohltes Waſſerſtoffgas entweicht, deſſen Antheil gegen die Menge des ſich zugleich entwickelnden Waſſerſtoffgaſes zu klein iſt, um bei weiterer Zerlegung auf ſeinen Kohlenſtoffgehalt genau unterſucht werden zu können. Vauquelin hat

*) Handbuch der Eiſenhüttenkunde. Halle 1816 und Gilberts Annalen N. F. XXII. S. 423.

daher eine Methode in Vorſchlag gebracht, die dieſem abhilft, und wohl zu einem genauen Reſultate führt, wenigſtens in Anſehung des Stahls. Man übergießt nehmlich die Stahlfeile mit liquider ſchwefliger Säure in einem wohl verſchloſſenen Glaſe, und ſetzt ſie der Einwirkung derſelben bei der gewöhnlichen Lufttemperatur aus. Die Wirkung iſt zwar nur langſam, aber innerhalb einiger Tage löſt ſich doch am Ende alles Eiſen auf, und aller Kohlenſtoff ſetzt ſich unter der Form von ſehr zarten Flocken ab, die man ſorgfältig auswäſcht und gehörig trocknet. Verfährt man auf dieſelbe Weiſe mit dem grauen Roheiſen, ſo löſt ſich das Eiſen gleichfalls, jedoch noch langſamer auf; ſtatt der zarten Flocken von Kohlenſtoff ſcheiden ſich aber Blättchen von Graphit aus, die nun noch weiter nach der früher angegebenen Weiſe zerlegt werden müſſen. Das weiße Roheiſen giebt dagegen gleichfalls nur einen Abſatz von Kohle. Berzelius empfiehlt zur Beſtimmung des Kohlengehalts im Roheiſen folgendes Verfahren: Man ſtößt daſſelbe in einem eiſernen Mörſer zu feinem Pulver, welches durch die feinſte Leinwand gebeutelt mit dem Zehnfachen ſeines Gewichts an geſtoßenem Salpeter gemengt, und in eine Retorte von Glas oder noch beſſer von Porcellan bei gelindem Glühen deſtillirt wird, ſo lange ſich noch etwas Gas entwickelt, wozu oft mehrere Stunden nöthig ſind. Das Gas wird durch zwei oder drei auf einander folgende Flaſchen mit Kalkwaſſer geleitet. Der Salpeter wird dabei zuerſt in ſalpetrigſaures Kali verwandelt, und da kein Alkali dabei frei wird, ſo entwickelt ſich die neugebildete Kohlenſäure in Gasgeſtalt, bis gegen das Ende der Operation auch das ſalpetrigſaure Salz zerſetzt wird, weßwegen dann ein großer Theil der Kohlenſäure im Alkali des zerlegten Salpeters zurückbleibt. Man ſam-

melt den im Kalkwaſſer ſich abſetzenden kohlenſ. Kalk, und die in der Retorte rückſtändige Salzmaſſe wird im Waſſer aufgelöſt, filtrirt und mit ſalzſ. Kali niedergeſchlagen. Der dabei erhaltene kohlenſ. Kalk wird zu dem in den Flaſchen abgeſetzten hinzugefügt, gewaſchen, getrocknet, und gewogen. 100 Theile zeigen 11,91 Kohle an. Eine andere Methode, ſowohl Stahl als Roheiſen zu analyſiren, iſt nach Berz. folgende: Man ſchmelzt ſalzſ. Silberoxyd zu einem Kuchen, und legt dieſen in ein Gefäß mit Waſſer, worauf man das zur Analyſe beſtimmte Stück Eiſen auf das ſalzſ. Silber legt, und das Gefäß wohl verſchließt, damit die Luft ausgeſchloſſen werde. Wird das Waſſer mit ein Paar Tropfen Salzſäure verſetzt, ſo geht die Operation raſcher. Das Eiſen wird dabei auf Koſten der Salzſäure im Silberſalze, welches zu metalliſchem Silber reducirt wird, aufgelöſt, und der Gehalt des Eiſens an Kohlenſtoff und Graphit bleibt auf dem reducirten Silberkuchen, von welchem er mit der größten Leichtigkeit abgeſchieden werden kann, liegen. Ein Theil reines Eiſen erfordert zur Auflöſung $5\frac{1}{3}$ Th. geſchmolzenes ſalzſ. Silberoxyd, aber man muß immer etwas mehr von letzterm nehmen (Ch. 2r Bd. 2te Abthl. S. 589). Außer dem Kohlenſtoff enthalten beſonders die verſchiedenen Arten des Guß- oder Roheiſens noch mancherlei andere mehr zufällige Beſtandtheile, deren Beſtimmung nach den an verſchiedenen Orten abgehandelten Methoden keine Schwierigkeit macht. So giebt Thenard als ein Mittel aus fünf verſchiedenen Analyſen des grauen Roheiſens *) in 100 Theilen deſſelben an: 93,79 Eiſen, 2,76 Kohle, 0,64 Mangan, 0,08 Kupfer, 0,21 Phosphor, eine Spur Schwefel,

*) Traité de Chimie. Edit. trois. I. 406.

und 2,21 aus Eiſenoxyd, Kieſelerde, Kalk u. ſ. w. beſtehende Schlacke; in 100 Theilen weißen Gußeiſens 96,27 Eiſen, 0,66 Kohle, 1,52 Mangan, 0,05 Kupfer, und 1,48 einer ähnlichen Schlacke. Sonſtige Verſetzungen des Eiſens kommen in den Künſten nicht vor.

VII. Zinn.

331. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

S. I. Bd. S. 72. 73. die phyſiſchen Eigenſchaften deſſelben.

Es ſchmilzt bei 228 C., aber einmal geſchmolzen läßt es ſich zu 225½ abkühlen, ehe es zu erſtarren anfängt. In einer ſehr ſtarken Hitze wird es langſam verflüchtigt.

An der Luft geſchmolzen überzieht ſich das Zinn mit einer grauen Haut und verwandelt ſich in ein Gemenge von Metall und Zinnoxyd (Zinnaſche), welches bei längerem Glühen zu reinem Oxyd wird.

Durch bloße Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit wird das Zinn nicht merklich angegriffen. Das Zinn bildet zwei Oxyde:

1) Zinnoxydul, Protoxyd des Zinns (O. stannosum), aus dem Zinnoxydulhydrat, das man aus einer geſättigten und concentrirten ſalzſ. Zinnoxydulauflöſung durch kohlenſ. Kali niedergeſchlagen hat, mit aller Vorſicht durch Erhitzen in einer ganz damit gefüllten Retorte, deren atmosph. Luft man mit Waſſerſtoffgas erſetzt hat, als ein ſchwarzes Pulver erſcheinend, beim Zerreiben heller aus grau, grün und braun.

2) Zinnoxyd, oder Zinnſäure, Deutoxyd des Zinns (O. stannicum), künſtlich bereitet ein bald weißes, bald ſtrohgelbes, durch Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb ſich färbendes, ſehr ſtrengflüſſiges, feuerbeſtändiges Pulver darſtellend.

Das Oxydul vor dem Löthrohre brennt wie Zunder und verwandelt ſich in Oxyd. Das Zinnoxyd verändert ſich nicht, nur daß in der heftigſten Reductionsflamme es einem geſchickten Blaſer gelingt, es zum glänzenden Metallkorn zu reduciren. Vom Borax wird das Zinnoxyd ſehr träge und in geringer Menge zu einem klaren Glaſe aufgelöſt, das beim Abkühlen klar bleibt. Mit Soda auf Kohlen in der Reductionsflamme wird es ſchnell zum Metall reducirt, und man kann dadurch ſehr kleine Antheile, ſelbſt ½ pCt. Zinn, in tantal-, uran-, titanhaltigen Foſſilien leicht entdecken (Berz.).

Die Zinnoxyde bilden mit dem Waſſer Hydrate. Das Zinnoxydul-Hydrat bildet ein blendend weißes Pulver, und verliert ſein Waſſer *) ſchon durch Erhitzen, das nicht bis zur Siedhitze des Waſſers geht.

Das Zinnoxyd-Hydrat kömmt von doppelter Beſchaffenheit vor: 1) aus einer ſalzſauren Zinnauflöſung mittelſt Ammoniak gefällt, wohl ausgewaſchen, und bei 55° C. getrocknet, erſcheint es als eine weiße, durchſcheinende, zerreibliche Materie, von muſchlichem Bruche, löſt ſich in Salpeterſäure auf, ſcheidet ſich aber beim Erhitzen bis zu 50° in gelatinöſen Klumpen aus, und gerinnt, löſt ſich auch in Schwefelſäure, ſelbſt in ver-

*) Nach Prouſt ſoll es durch bloßes Erhitzen der Auflöſung, aus welcher es durch kohlenſaure Laugenſalze niedergeſchlagen worden iſt, ſein Waſſer fahren laſſen. Hier gilt indeſſen, was beim Kupfer bemerkt iſt.

dünnter, auf, vorzüglich leicht in Salzſäure, ohne durch einen Ueberſchuß derſelben ſich niederzuſchlagen, wird durch Glühen in Säuren unauflöslich, und zeigt nach dem Erkalten eine gelbe Farbe — röthet befeuchtet Lackmus-Papier.

2) Das durch Abziehen der Salpeterſäure bereitete iſt weiß pulverig, auch auf das ſorgfältigſte ausgewaſchen röthet es das Lackmus-Papier, in Salpeterſäure und ſelbſt in concentrirter Schwefelſäure unauflöslich, eben ſo in concentrirter Salzſäure, aber einen Theil derſelben anziehend, und wenn die überſchüſſige Salzſäure abgegoſſen worden und das Rückſtändige mit ein wenig Waſſer gewaſchen wird, ſo löſt es ſich in mehrerem Waſſer auf, wird aber durch zugeſetzte Salzſäure niedergeſchlagen, auch läßt die wäſſerige Auflöſung beim Kochen das Oxyd fallen.

Merkwürdig iſt es, daß beide Oxyde in ätzendem Kali oder Natron gleich auflöslich ſind, und aus der alkaliſchen Auflöſung durch eine Säure niedergeſchlagen, ihre urſprüngliche Verſchiedenheit wieder zeigen. Beide enthalten gleich viel Sauerſtoff.

Das wirkſamſte Auflöſungsmittel des Zinns iſt die Salzſäure; die Auflöſung geſchieht unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas — auch die Salpeterſalzſäure iſt ein wirkſames Auflöſungsmittel für das Zinn — Schwefelſäure wirkt nicht merklich darauf — die Salpeterſäure oxydirt das Zinn zu weißem Zinnoxyd, ohne mehr davon aufzulöſen als im Verhältniſſe des ſalpeterſauren Ammoniaks, welches ſich zugleich bildet.

A. Die Zinnoxydulſalze ſind meiſtens ungefärbt, oder nur gelblich gefärbt, ſchmecken unangenehm metalliſch, kryſtalliſiren zum Theil. Ihre Auflöſung, namentlich die des ſalzſauren Zinnoxyduls, wird

1) metalliſch und zwar baumförmig in Blättchen gefällt durch Zink;

2) durch ätzende Alkalien weiß, als Hydrat, das ſich in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels wieder auflöſt;

3) durch ätzendes Ammoniak gleichfalls weiß, als Hydrat, gleichfalls in einem Ueberſchuſſe wieder auflöslich;

4) durch kohlenſaure fixe Alkalien und Ammoniak weiß, als Hydrat, in einem Ueberſchuſſe nicht wieder auflöslich;

5) durch bernſteinſaure und benzoëſaure Alkalien weiß, bis zur 10000fachen Verdünnung;

6) durch blauſaures Eiſenkali weiß, bis zu 1000facher Verdünnung;

7) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien aus ſehr concentrirter Auflöſung ſchwarzbraun, als Schwefelzinn im Minimum (erſte Schwefelungsſtufe) bei mehr verdünnter Auflöſung braun, bei 120000facher Verdünnung eben noch ſchwach bräunlich gefärbt. Das hydrothionſaure Ammoniak im Ueberſchuſſe löſt den Niederſchlag wieder auf;

8) durch Galläpfeltinctur gelb, bis zu 20000facher Verdünnung noch eben getrübt;

9) durch ſalzſaure Goldauflöſung nach dem Grade der Concentration dunkel purpurfarben, bis zum blaſſen Hyacinthroth bei 40000facher Verdünnung.

10) durch ſalzſ. Platinauflöſung orangefarbig.

Die Auflöſung des ſalzſauren Zinnoxyduls iſt ein mächtiges Desoxydationsmittel, und ſchlägt in Folge der Anziehung zum Sauerſtoff aus den Auflöſungen der Queckſilberſalze metalliſches Queckſilber als ein graues Pulver nieder, ertheilt den farbloſen Auflöſungen der molybdänſauren Laugenſalze eine blaue Farbe, entfärbt die gefärbten Auflöſungen der Kupferoxydſalze.

Aus der Luft ziehen die Auflöſungen der Zinnoxydulſalze begierig Sauerſtoff an, und enthielt die Auflöſung keine freie Säure, ſo fällt ein weißes baſiſches Zinnoxydſalz nieder.

B) Die Zinnoxydſalze ſind im Ganzen weniger auflöslich als die Zinnoxydulſalze. Ihre Auflöſungen ſind gleichfalls farblos und ſchmecken widerlich metalliſch. Sie verhalten ſich gegen Reagentien zum Theil wie die Zinnoxydulſalze, nur mit folgenden weſentlichen Abweichungen:

1) daß die Hydrothionſäure und die hydrothionſauren Alkalien ſtatt eines braunſchwarzen einen weißlichgelben Niederſchlag von Schwefelzinn im Maximum (dritte Schwefelungsſtufe) geben;

2) daß die Goldauflöſungen keinen purpurfarbigen Niederſchlag, oder eine ſolche Färbung hervorbringen, auch jene Erſcheinungen nicht zeigen, welche von der Anziehung des Sauerſtoffs abhangen.

332. Quantitative Beſtimmung.

Man kann das Zinn entweder dadurch von andern Metallen, und auch einfachen brennbaren Körpern abtrennen, daß man es durch Abziehen von Salpeterſäure in unauflösliches Zinnoxyd verwandelt, oder daß man es durch Salzſäure oder Salpeterſalzſäure auflöſt, und nun

1) entweder durch Zink metalliſch niederſchlägt, trocknet und wiegt;

2) oder durch kohlenſaure Laugenſalze als Oxyd niederſchlägt, und, um ſicher zu ſeyn, daß der ganze Niederſchlag ſich auf der höchſten Oxydationsſtufe befinde, dieſen mit Salpeterſäure kocht, und dann glüht.

100 Theile des Oxyds = 84,55 Metall.

333. Zinnerze. Natürliches Zinnoxyd (Zinnſtein). Zinnkies.

Das Zinn kömmt in der Natur nicht im gediegenen Zuſtande, weder rein, noch verſetzt mit andern Metallen vor. Sein gewöhnliches Vorkommen iſt als natürliches Zinnoxyd (Zinnſtein). Vor dem Löthrohre verhält ſich daſſelbe wie das Zinnoxyd — auf Platinblech mit kohlenſ. Natron erhitzt, giebt ſich in den braunen Abarten eine Spur von Mangan durch grünliche Flecken zu erkennen. In einem Kohlentiegel, der mit einem Kohlenſtöpſel verſchloſſen, und in einen Thontiegel eingefüttert war, konnte Klaproth daſſelbe durch ein halbſtündiges lebhaftes Feuer einer Eſſe zum Zinnkorn reduciren. Säuren wirken ſo gut wie nicht auf den Zinnſtein. Das wahre Mittel zu ſeiner Aufſchließung iſt das Aetzkali, wie zuerſt Klaproth *) bewieſen hat, wovon man das 5—6fache Gewicht anwendet; daß alles aufgeſchloſſen iſt, beweiſt die vollſtändige Auflöſung der geſchmolzenen Maſſe im Waſſer. Bleibt ein anſehnlicher Theil unaufgelöſt, ſo muß man ſeine Schmelzung mit einem neuen Antheile Aetzkali wiederholen. Etwas Eiſenoxyd mit einem kleinen Rückhalt von Zinnoxyd kann dann noch unaufgelöſt bleiben. Iſt Mangan dem Zinnoxyde beigemiſcht, ſo iſt die Auflöſung grün gefärbt, und man kann das Mangan durch Ausſetzen an die Luft in braunen Flocken abſcheiden. Um etwaige Kieſelerde zu entdecken, wird die kaliniſche Auflöſung mit Salzſäure bis zur Wiederauflöſung des entſtehenden Niederſchlags verſetzt, zur Trockne abgeraucht und wieder aufgelöſt. Das Zinnoxyd kann dann durch kohlenſaures Natron gefällt, in Salzſäure wieder aufgelöſt, und dann durch Zink metalliſch gefällt werden.

---

*) Beiträge II. 245.

John *) ſchlug nach Abſcheidung der Kieſelerde auf die angegebene Weiſe erſt durch Ammoniak nieder, ſonderte die Flüſſigkeit durch Filtriren von dem gallertartigen Niederſchlage, ſchied aus derſelben durch Kali etwas Kalk (?) ab, digerirte dann den gallertartigen Niederſchlag mit Schwefelſäure, worin ſich nur ein ſehr kleiner Theil (?) auflöſte, verdunſtete die Auflöſung, glühte die Maſſe, löſte wieder in Waſſer auf, ſonderte das Unauflösliche ab, ſetzte dann ſchwefelſaures Kali hinzu, und erhielt durch Kryſtalliſation ſo viel Alaun, um 3 pCt. Alaunerde in Rechnung bringen zu können. Aus der nicht kryſtalliſirten Flüſſigkeit will er dann noch Eiſen und Mangan erhalten haben! Dieſes ganze Verfahren iſt mir höchſt verdächtig. Wenn eine Auflöſung von Alaunerde, Eiſenoxyd, Manganoxyd in Schwefelſäure zur Trockne abgeraucht, und dann geglüht wird, ſo bleibt gewiß der größte Theil der Alaunerde und des Eiſenoxyds unaufgelöſt, und doch ſoll in dieſem Falle nur Zinnoxyd unaufgelöſt geblieben ſeyn. Auch iſt es ein ganz ſonderbares Verfahren, Kalk durch Kali abzutrennen. Berzelius **) hat eine Abart des Zinnſteins aus Finbo analyſirt. Ich theile wegen einiger belehrender Umſtände die Analyſe mit:

1. 100 Probir-Mark geſchlämmten und geglühten beinahe weißen Pulvers wurden mit 500 P. M. cauſtiſchen Kali im Silbertiegel eine halbe Stunde lang mäßig geglüht. Die grüne Maſſe wurde im Waſſer aufgelöſt, das klare abgegoſſen, und in einem Glaskolben mit Salzſäure geſättigt, wovon zuerſt eine Fällung entſtand, die aber beim Zuſatz von mehr Säure wieder verſchwand.

---

*) Chemiſche Unterſuchungen II. 240.

**) Schw. XVI. 256.

2. Das Unaufgelöſte wurde im bedeckten Kolben mit Hydrothion=Ammoniak digerirt. Das, was davon unaufgelöſt blieb, wurde aufs Filtrum genommen, und zuerſt mit Waſſer, nachher mit Salzſäure ausgewaſchen; der unaufgelöſte Theil wog geglüht 2,5 P. M., und verhielt ſich den damit angeſtellten Verſuchen nach wie Tantaloxyd.

3. Die ſalzſaure Auflöſung von 1. wurde zu dem Hydrothion=Ammoniak und zu der Salzſäure, womit das Tantaloxyd ausgewaſchen worden war, gegoſſen. Hierauf wurde ein Strom von geſchwefeltem Waſſerſtoffgas durchgeleitet, ſo lange noch einige Fällung entſtand. Der gelbe Niederſchlag wurde aufs Filter genommen, gewaſchen und hierauf mit Königswaſſer zerſetzt, wovon er ohne Rückſtand aufgelöſt wurde. Die Auflöſung wurde zuerſt mit cauſtiſchem Ammoniak gefällt, und hierauf wurde, um allen Hinterhalt von Zinnoxyd abzuſcheiden, bernſteinſaures Ammoniak zugeſetzt, ſo lange bis ſich die Flüſſigkeit nicht mehr davon trübte. Der erhaltene Niederſchlag wog ausgeſüßt und geglüht 92,4 P. M.

4. Die mit geſchwefeltem Waſſerſtoffgas gefällte Flüſſigkeit wurde mit Salpeterſäure gekocht, mit Ammoniak neutraliſirt, und hierauf mit bernſteinſaurem Ammoniak gefällt. Der Niederſchlag war blaßroth, aber blaſſer als bernſteinſaures Eiſenoxyd. Nach Verbrennung in offenem Feuer wog er 2,6 P. M. Mit Salzſäure behandelt löſte ſich das rothe Eiſenoxyd auf, und 1,2 P. M. blieben unaufgelöſt zurück, die ſich vor dem Löthrohre mit Soda zu Zinn reducirten, und mithin ein Hinterhalt von Zinnoxyd waren. Es blieben mithin 1,4 P. M. für das Eiſenoxyd.

5. Die mit bernſteinſaurem Ammoniak gefällte Flüſſigkeit wurde im bedeckten Kolben mit Hydrothion=

Ammoniak gemiſcht, wovon eine Trübung entſtand, die, nachdem ſie ſich geſenkt hatte, rothgelb war. Die klare Flüſſigkeit wurde abgegoſſen, der Niederſchlag in Salzſäure aufgelöſt, worauf er mit baſiſch kohlenſaurem Kali kochend gefällt wurde. Der geglühte Niederſchlag gab 0,8 P. M. Manganoxyd.

Die mit Hydrothion-Ammoniak gefällte Flüſſigkeit wurde mit kleeſaurem Ammoniak verſetzt, und der Kolben zugepfropft. Die Flüſſigkeit blieb klar. Der Zinnſtein enthielt daher keine Kalkerde.

Die Analyſe hat alſo ergeben:	Zinnoxyd	93, 6
	Tantaloxyd	2, 4
	Eiſenoxyd	1, 4
	Manganoxyd	0, 8
		98, 2

Berzelius hält die 2 letzten Oxyde für weſentlich zur Miſchung gehörig, und erklärt ſich daraus die von denen des gewöhnlichen Zinnſteins abweichenden äußern Charaktere des Zinnſteins von Finbo, vermöge deren er neben dem Tantalit, Wolfram und den Foſſilien, die eine Miſchung von Eiſenoxydul und Manganoxydul zur Baſis haben, ſteht.

Der Zinnkies iſt eine eigenthümliche Verbindung des Schwefelzinns mit Schwefelkupfer. Salpeterſalzſäure löſte in Klaproths *) analytiſchen Verſuchen allen Metallgehalt auf, der Schwefel wurde dabei nicht geſäuert, ſondern fand ſich nebſt etwas Eiſenoxyd und Gangart im Rückſtande. Das Verhältniß beider Metalle beſtimmte Kl. dadurch, daß er durch eine genau gewogene Zinnſtange erſt alles Kupfer abſchied, bei deſſen Auflöſung in Salpeterſäure etwas Zinnoxyd zu-

*) Beiträge II. 257.

rück blieb, und dann alles Zinn durch Zink metalliſch abtrennte. Die Menge des an der erſten Zinnſtange feh=lenden Zinns von dem Gewichte des ſämmtlichen Zinns abgezogen, gab die Menge des im Erze enthaltenen Zinns. Unter den mit etwas Talg und unter Bedeckung mit Kohlenſtaub durch Schmelzen erhaltenen, durch Ab=waſchen vom Kohlenſtaub getrennten Zinnkörnern fan=den ſich einige ſchwarze Eiſentheilchen, die erſt durch den Magnet weggeſchafft wurden. Die Formel für das Erz iſt:

$$Sn\ S^2 + 2\ Cu\ S.$$

334. **Künſtliche Legirungen des Zinns mit andern Metallen. Trennung vom Ku=pfer, Blei, Zink und Eiſen.**

Das Zinn geht als ein weſentlicher Beſtandtheil in mehrere künſtliche Legirungen ein. Namentlich gehört hieher das **Glockenmetall**, welches eine Legirung des Zinns mit Kupfer iſt, in welche auch Blei und Zink eingehen, und ſich auch wohl etwas Eiſen findet. Nach Thomſon beſteht namentlich das engliſche Glockenmetall aus 80 Kupfer, 10,1 Zinn, 5,6 Zink, und 4,3 Blei. Um eine ſolche Legirung zu zerlegen, iſt die beſte Me=thode:

1) Man digerirt die Legirung ſo lange mit voll=kommner Salpeterſäure, bis das Unaufgelöſte als ein gelbweißes Pulver erſcheint, filtrirt, trocknet das auf dem Filter geſammelte Pulver, erhitzt es bis zum anfangen=den Glühen, wiegt, löſt es dann in rauchender Salz=ſäure auf, ſchlägt das Zinn reguliniſch durch Zink nie=der, und prüft dann die rückſtändige Auflöſung durch **Ammoniak** auf Eiſenoxyd, das ſich zuerſt abſcheidet, und von dem man die überſtehende Flüſſigkeit abgießt, und das zugleich mit niedergefallne Zinkoxyd durch

Uebergießen mit Ammoniak wegſchafft. Sicherer würde man indeſſen allerdings verfahren, wenn man die Auflöſung gänzlich durch Ammoniak fällte, und das Zinkoxyd durch einen Ueberſchuß deſſelben wieder auflöſte, wo man dann das reine Eiſenoxyd erhalten würde, das geglüht die Menge des metalliſchen Eiſens anzeigen würde *).

2) Die ſalpeterſ. Auflöſung wird dann mit Schwefelſäure verſetzt, um die ſalpeterſaure Auflöſung in eine ſchwefelſaure zu verwandeln, abgeraucht, und der Rückſtand wieder in Waſſer aufgelöſt. Das unaufgelöſt bleibende iſt ſchwefelſaures Blei.

3) Das noch rückſtändige Kupfer und Zink können nun auf eine doppelte Weiſe beſtimmt werden:

a.) indem man durch eine genau gewogene Zinkſtange das Kupfer metalliſch abſcheidet, den Verluſt des Zinks genau merkt, alles Zinkoxyd durch kohlenſaures Natron niederſchlägt, glüht, nach der Menge des Oxyds das Zink berechnet, und von der ganzen Menge die Menge des an der Zinkſtange fehlenden abzieht;

b.) oder nach vorgängiger Entfernung alles Säureüberſchuſſes durch Abrauchen aus der concentrirten Auflöſung (ein Theil der trocknen Maſſe in 6 — 8 Theilen Waſſer) durch ätzendes Kali oder Natron beide Oxyde unter Mitwirkung der Wärme fällt, damit das Kupferoxydhydrat in braunes Oxyd ſich verwandle, durch

---

*) Ich habe verſchiedene Verſuche, dieſen Gegenſtand betreffend, angeſtellt. Das Eiſenoxyd fällt allerdings zuerſt nieder, aber immer ſcheidet ſich zugleich ein kleiner Theil Zinkoxyd mit aus. Schärfer geſchieht die Trennung des Eiſens vom Zinkoxyd durch blauſaures Eiſenkali, indem letzteres zuerſt niederfällt.

einen Ueberſchuß des Fällungsmittels das Zinkoxyd wieder auflöſt, die Auflöſung durch Filtriren trennt, die kaliniſche Zinkauflöſung ſo lange mit Schwefelſäure verſetzt, bis der entſtandene Niederſchlag ſich eben wieder aufgelöſt hat, und das Zinkoxyd dann in der Wärme durch kohlenſaures Kali oder Natron fällt. Beide Oxyde werden geglüht. — Eine Hauptſache hiebei iſt, daß die Alkalien vollkommen ätzend ſeyen, weil ſonſt ein Theil kohlenſaures Zinkoxyd unaufgelöſt bleibt. Man kann auch bei dem erſten Verfahren ſtatt durch Zink das Kupfer durch Eiſen fällen, deſſen Gewicht man nicht zu beſtimmen braucht, wenn die Auflöſung ſonſt kein Eiſen enthält, worauf man die filtrirte Flüſſigkeit durch Ammoniak niederſchlägt, im Ueberſchuſſe deſſelben das Zinkoxyd wieder auflöſt, und dieſes aus der filtrirten Auflöſung durch kohlenſ. Kali fällt, indem man dieſelbe aufkocht, um alles Ammoniak zu verjagen.

Man könnte auch die Trennung beider Metalle, des Zinks und Kupfers, aus der Auflöſung durch geſchwefelten Waſſerſtoff bewerkſtelligen, indem das Kupfer zuerſt als ſchwarzbraunes Schwefelkupfer niederfällt. Doch würde dieſe Methode nie ganz genaue Reſultate geben. Die Trennung des Zinns vom Antimon ſ. beim Antimon.

VIII. Zink.

335. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Bläulichweiß, ſtark glänzend, von blättrigem Gefüge, mittelmäßig hart, bei 100° — 150° C. ſehr dehnbar, in einer Hitze von 205° C. viel ſpröder als ſelbſt in der gewöhnlichen Temperatur, geſchmolzen von 6,861, gehämmert von 7,1908 bis 7,215 ſpec. Gew., ſchmilzt bei

360° (nach Morveau 374°), ſiedet in der Weißglühhitze und läßt ſich dann ſublimiren.

Das Zink überzieht ſich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft mit einer dünnen grauen Haut, ſchmelzendes Zink oxydirt ſich noch ſchneller zu einem grauen Pulver, welches jedoch bald zu weißem Oxyd wird. In der Weißglühhitze verbrennt das Zink mit blendender bläulich- oder grünlich-weißer Flamme zum Zinkoxyd, welches ſich zum Theil erhebt, und in lockern weißen Flocken niederfällt.

Man kennt drei Oxydationsſtufen:

1) Das Suboxyd, auf die beiden oben angegebenen Weiſen gebildet, auch wenn Zink von Waſſer lange bedeckt iſt, ſchwarzgrau, ſo lange es naß iſt, aber beim Trocknen hellgrau werdend;

2) das Oxyd. Dieſes ſtellt, durch Verbrennen des Zinks gebildet, weiße Flocken oder ein weißes Pulver dar, welches bei jedesmaligem Erhitzen eine citronengelbe Farbe annimmt, die es beim Erkalten ſchnell wieder verliert. Schmilzt bei höherer Temperatur zu einem gelben Glaſe, läßt ſich in heftiger Weißglühhitze verflüchtigen.

3) Das Hyperoxyd, auf dieſelbe Weiſe, wie das Kupfer-Hyperoxyd darſtellbar, weiß, ſehr leicht in Sauerſtoffgas und Zinkoxyd zerſetzbar *).

---

*) Zwiſchen dem Suboxyd und Oxyd ſcheint noch ein Mittelzuſtand — ein Oxydul — ſich zu befinden. Mayer fand nehmlich, daß auch das aus dem reinſten Zinkvitriol bereitete Zinkoxyd durch ſtarkes Glühen Sauerſtoffgas verlor, und dauernd ſchwefelgelb wurde (über das Gelbwerden des Zinkoxyds in Buchn. Repert. XI. 177), und Firnhaber bemerkt, daß ſo wenig das durch Verbrennen des Metalls noch

Vor dem Löthrohre verſchwindet das Zinkoxyd nach und nach im Reductionsfeuer, während ſich ein weißer Rauch rund umher auf die Kohle legt. Vom Borax wird es leicht zu einem klaren Glas aufgelöſt, das bei der Abkühlung emailweiß wird. Eben ſo verhält es ſich mit Phosphorſalz. Auf Kohle mit kohlenſaurem Natron behandelt wird es reducirt, und beſchlägt die Kohle rund umher mit Zinkrauch, eine vorzüglich karakteriſtiſche Reaction. Das Waſſer in Berührung mit dem Zinke unter Zutritt der Luft bildet weißes Oxyd, indem es ſich zerſetzt, und nimmt ſelbſt einen metalliſchen Geſchmack an *). Das Zinkoxyd verbindet ſich mit dem Waſſer zu weißem Hydrat. Die meiſten Säuren greifen das Zink leicht an, und geben damit leicht auflösliche Salze, auch ſehr verdünnte Pflanzenſäuren löſen das Zink durch Hülfe der Wärme auf. Verdünnte Salzſäure und Schwefelſäure löſen es beſonders leicht unter Entbindung von Waſſerſtoffgas auf.

Die Zinkſalze ſind farblos, wenn die Säure ungefärbt iſt, ſchmecken herb und etwas eiſenhaft. Die Auflöſungen der Zinnſalze werden

1) durch kein Metall metalliſch gefällt;

2) durch ätzende feuerbeſtändige Alkalien und Am-

---

durch Niederſchlagung durch kohlenſaures Kali, oder Ammoniak und nachheriges Glühen des kohlenſauren Salzes erhaltene Zinkoxyd ſich weder in Aetzkalilauge noch in Aetz-Ammoniakflüſſigkeit auflöſte, daß aber das durch ätzendes Ammoniak niedergeſchlagene Zinkoxyd auch nach dem Glühen ſich augenblicklich in Aetzammoniak und auch im Aetzkali nur langſamer auflöſte (Schw. XII. 246). Sollte in dieſem Falle das Ammoniak nicht zum Theil desoxydirend gewirkt, und das Oxyd auf die Stufe des Oxyduls zurückgebracht haben?

*) Vauquelin Ueber das Küchengeſchirr aus Zink. Gilbert XLV. 391.

moniak *weiß*, als Hydrat, und der Niederſchlag durch einen Ueberſchuß des Fällungsmittels wieder aufgelöſt;

3) durch kohlenſ. fixe Alkalien *weiß*, als kohlenſ. Zinkoxyd, ohne merkliche Wiederauflöſung in einem Ueberſchuſſe;

4) durch kohlenſ. Ammoniak *weiß*, in einem Ueberſchuſſe wieder auflöslich;

5) durch phosphorſ. Alkalien *weiß*, als phosphorſ. Zinkoxyd;

6) durch *Hydrothionſäure* aus einer neutralen Auflöſung, aber nicht bei Säureüberſchuß, durch hydrothionſaure Alkalien, auch im letztern Falle bleibend *weiß*, in einem Ueberſchuſſe des Hydrothion-Laugenſalzes auflöslich als Schwefelzink.

7) durch blauſaures Eiſenkali *weiß*, nur bis zu 1000facher Verdünnung;

8) *Galläpfeltinktur* bringt keinen Niederſchlag hervor.

336. Quantitative Beſtimmung.

Man löſt das Zink oder ſein Oxyd in Salzſäure oder Schwefelſäure auf, und ſchlägt aus der möglichſt neutralen Auflöſung bei Anwendung der Wärme durch baſiſche kohlenſaure fixe Alkalien das Zink als kohlenſ. Oxyd nieder, und verwandelt es durch (nicht zu heftiges) Glühen in reines Oxyd.

100 = 80,13 Metall.

337. Trennung des Zinks vom Schwefel und Arſenik. Zerlegung der Blenden.

Auch der Zink kommt gediegen weder für ſich allein, noch mit andern Metallen verbunden vor.

Das häufigſte Vorkommen iſt als *Schwefelzink*, ſogenannte *Blende*, in mannichfaltigen Abänderungen

der Farbe und auch der Kryſtalliſation. Vor dem Löthrohre verkniſtert ſie gewöhnlich, auf Kohlenunterlagen legt ſie nur bei ſehr ſtarkem Blaſen einen Zinkrauch rund umher, auch giebt ſie beim Röſten in einer offenen Röhre keinen Schwefel von ſich.

Zur Zerlegung der Blende kann man am beſten verdünnte Salpeterſäure anwenden, mit deren 8facher Menge man das Erz, das ſehr fein pulveriſirt ſeyn muß, einige Tage digerirt. Der Rückſtand iſt theils Schwefel, theils unzerſetzte Blende. Nach vorſichtigem Trocknen bei 30 — 40° C. 24 Stunden hindurch wird der Schwefel in ſtärkerer Hitze auf einem Uhrglaſe oder Scherben theils verjagt, theils abgebrannt, und aus dem Gewichtsabgange die Menge beſtimmt. Mit dem Rückſtande, der großen Theils unzerſetzte Blende iſt, wird von neuem Salpeterſäure in Digeſtion geſetzt. Am Ende bleiben wohl einige in der Blende eingeſprengte Quarzkörner unaufgelöſt. Die ſalpeterſ. Auflöſung wird dann mit kohlenſaurem Natron beinahe geſättigt, und durch einen Ueberſchuß an Ammoniak das Eiſenoxyd gefällt, das Zinkoxyd in Auflöſung gehalten, das dann durch Aufkochen der Flüſſigkeit, und Einengen derſelben ausgeſchieden wird, worauf die Flüſſigkeit mit etwas Salpeterſäure überſetzt, und die Schwefelſäure, die ſich durch Säurung des Schwefels gebildet, durch ſalzſ. Baryt niedergeſchlagen wird. So zerlegte Thomſon die Blenden aus Cornwallis *). Lampadius **) löſte die Blende in verdünnter Salzſäure in mäßiger Wärme auf, hiebei entweicht aber ein Theil Schwefel mit dem Waſſerſtoff, der ſchwer zu beſtimmen iſt. Aus der ſalzſauren Auflöſung ſchied er das Zinkoxyd vom Eiſenoxyd wie oben.

*) Schw. XVII. 391.

**) Handbuch S. 282.

Das unaufgelöſt gebliebene, halb geſchmolzene graue Pulver kochte er mit Königswaſſer, bis das rückſtändige gelb ward, und ſich als Schwefel zu erkennen gab. Es iſt aber gegen alle Erfahrung, daß man unter ſolchen Umſtänden reinen Schwefel mit gelber Farbe erhält. Durch dieſe Operation ſoll auch der Arſenik in Arſenikſäure verwandelt worden ſeyn. Man raucht daher die filtrirte Flüſſigkeit ab, vermiſcht ſie mit Kohlenpulver, und ſublimirt den metalliſchen Arſenik aus einer kleinen Retorte. Gewiß wird aber bei dieſer Operation ein Theil des Schwefels in Schwefelſäure verwandelt, und ein Theil Arſenik möchte wohl mit Schwefel verbunden geblieben ſeyn, und den gelben Schwefel gebildet haben. Aus dieſen und mehrern andern Gründen, die jedem einſichtigen Leſer von ſelbſt beifallen müſſen, muß dieſe Analyſe als mangelhaft betrachtet werden. Auch ſtimmen die Reſultate durchaus nicht mit der Proportionenlehre überein. Sollte der mit aufgeführte Arſenik überhaupt nicht zufällig ſeyn? Oder giebt es eine Verbindung von Schwefelzink mit Schwefelarſenik?

Zur Zerlegung einer ſolchen Blende würde ich Salpeterſalzſäure anwenden, um den Arſenik in Arſenikſäure zu verwandeln, das etwa vorhandene Eiſenoxyd durch Ammoniak niederſchlagen, und auf ſeinen Gehalt an Arſenikſäure weiter prüfen, dann die Flüſſigkeit, in welcher ſich das Zinkoxyd mit Arſenikſäure und Schwefelſäure in der mit freiem Ammoniak verſetzten Salzſäure aufgelöſt fände, aufkochen, um das Zink abzuſcheiden, und dann durch eſſigſaures Blei niederſchlagen, den Niederſchlag trocknen und glühen, durch verdünnte Salpeterſäure das arſenikſaure Bleioxyd wieder auflöſen, den Rückſtand als ſchwefelſaures Blei, und was am Gewichte des Ganzen fehlt, als arſenikſaures Bleioxyd berechnen.

Sollte die Blende Kupfer enthalten, ſo würde die unter 334 angegebene Methode das Zink vom Kupfer zu trennen anwendbar ſeyn.

Aus Thomſons Analyſe ſcheint hervorzugehen, daß das Zink bloß metalliſch in der Blende und nicht zugleich theilweiſe als Oxyd darin enthalten, alſo ZS² iſt.

338. Natürliches Zinkoxyd.

Kömmt mit Eiſen- und Manganoxyd verbunden vor. Man kann in Salzſäure auflöſen, durch überſchüſſiges Ammoniak das Eiſenoxyd abſcheiden, und dann durch Aufkochen der übrigen Flüſſigkeit die beiden Oxyde ausfällen, über den Niederſchlag Salpeterſäure wiederholt abziehen, wo dann das Mangan unaufgelöſt bleiben wird. Das Eiſenoxyd muß noch auf einen etwaigen Hinterhalt an Mangan unterſucht werden.

339. Zinkſalze. Schwefelſaures Zinkoxyd. Kohlenſaures Zinkoxyd (Galmey).

1) Natürlicher Zinkvitriol. Man kann das Zinkoxyd durch Ammoniak fällen, doch mit der Vorſicht, daß man es nicht im Ueberſchuſſe anwendet. Manganoxyd, das in dem Rammelsberger Zinkvitriol zugleich mit enthalten iſt, ſetzte ſich bei Wiederauflöſung in Salpeterſäure in leichten braunen Flocken ab, und das Wenige, was ſich mit aufgelöſt hatte, ſchied ſich beim anfänglichen Zuſetzen von kohlenſ. Kali zur Auflöſung in der Wärme aus; daß das dann niedergeſchlagene Zinkoxyd keinen Rückhalt von Mangan habe, bewies ſeine vollkommen weiße Farbe nach dem Glühen. Die Schwefelſäure wird wie gewöhnlich beſtimmt. Klap-

roth *) bemerkt, daß er den Waſſergehalt durch keinen directen Verſuch habe beſtimmen können, weil bei dem Ausglühen mit dem Waſſer zugleich Schwefelſäure entweiche. ?

2) Kohlenſaures Zinkoxyd (Zinkſpath, blätteriger Galmey).

Die Auflöſung erfolgt leicht, ſowohl in Salpeterſäure als Salzſäure, durch den ſtatt findenden Gewichtsverluſt wird die Kohlenſäure, durch den größern Verluſt beim Glühen zugleich der Waſſergehalt beſtimmt. Mangan-, Eiſenoxyd, die zufällig eingemengt ſeyn können, werden auf die angegebene Weiſe vom Zinkoxyde getrennt. Etwaiger Kalkgehalt kann durch kleeſaures Ammoniak ausgemittelt werden. Auch kann man, nachdem man die ſalpeterſaure Auflöſung durch kohlenſäuerliches Natron niedergeſchlagen, den Niederſchlag geglüht und zur Abtrennung des Manganoxyds wieder in Salpeterſäure aufgelöſt hat, die ſalpeterſaure Auflöſung durch Schwefelſäure in eine ſchwefelſaure verwandeln, zur Trockne abrauchen, und wieder in wenigem Waſſer auflöſen, wo dann der Kalk als Gyps unaufgelöſt bleiben wird. Dieſen Weg ſchlug John ein **). Die Formel iſt nach dem Gehalt der Kohlenſäure, wie er ſich aus Smithſons Verſuchen ***) ergiebt:

$$\dot{Zi}\ddot{C}^2 \text{ und } \dot{Zi}\ddot{C} + 2\,Aq.$$

340. Verbindungen des Zinkoxyds mit Erden. Zinkſilicat, gewöhnlicher Galmey. Automolit.

Die innige chemiſche Verbindung des Zinkoxyds mit der Kieſelerde in dem gewöhnlichen Galmey erhellt dar-

*) Beiträge V. 193.

**) Chem. Unterſ. II. Bd. S. 309.

***) Philos. Trans. 1803. S. 17.

aus, daß dieſes Foſſil mit Säuren übergoſſen ſtark gelatiniſirt *). Man kann es ſchon durch bloße Säuren, namentlich Salzſäure zerlegen, die Auflöſung wird zur Trockne abgeraucht, und im Waſſer wieder aufgeweicht, wo dann die Kieſelerde unaufgelöſt zurückbleibt. Berzelius **) ſieht es nach dem Gehalte an Sauerſtoff in beiden Oxyden berechnet für ein einfaches Silicias Zincicus an.

Eine andere merkwürdige Verbindung des Zink-Oxyds (oder vielleicht des Oxyduls) iſt mit der Thonerde in dem ſogenannten Automolit oder Gahnit. Vor dem Löthrohre erleidet dieſes Foſſil keine Veränderung — im Borax und Phosphorſalz löſt es ſich langſam zur klaren Glasperle auf. Eckeberg theilte zuerſt eine ausführliche Analyſe deſſelben mit ***). Um es aufzuſchließen, iſt Schmelzen mit Kali erforderlich. Beim Aufweichen fand ſich ein großer Theil der Alaunerde und des Zinkoxyds in der Kaliauflöſung. Die alkaliſche Auflöſung wurde mit Salpeterſäure bis zur Wiederauflöſung verſetzt, dann durch ätzendes Ammoniak niedergeſchlagen, der Niederſchlag in Schwefelſäure aufgelöſt und durch Zuſatz von Kali und Abrauchen alle Alaunerde als Alaun heraus kryſtalliſirt. Aus der Mutterlauge wurde dann das Zinkoxyd durch Ammoniak gefällt, im Ueberſchuſſe deſſelben wieder aufgelöſt, und ein Antheil unaufgelöſter Alaunerde abermals als Alaun dargeſtellt. Die Auflöslichkeit des Oxyds im Ammoniak und die Verwandlung ſeiner weißen Farbe in eine gelbe durch Erhitzung führte zu der unerwarteten Entdeckung von Zinkoxyd in einem Foſſile, das dem Spinell ſo

*) Klaproth in Crell's Annalen 1788. I. 391.

**) Schw. XI. S. 217.

***) N. Allg. J. d. Ch. V. 442.

nahe ſteht. Was ſich nicht mit dem Kali im Waſſer aufgelöſt hatte, wurde in Salzſäure aufgelöſt, die ſalzſaure Auflöſung abgedampft, und ſo die **Kieſelerde** abgeſchieden, hierauf mit überſchüſſigem Ammoniak zerſetzt, wodurch Eiſenoxyd, Alaunerde und ein kleiner Antheil Zinnoxyd niedergeſchlagen wurde. Die weitere Zerlegung dieſes Niederſchlags geſchah auf die gewöhnliche Weiſe. Die ammoniakaliſche Flüſſigkeit mußte das Zinkoxyd enthalten. Merkwürdig war es, daß ohngeachtet des Aufkochens und Verjagens des Ammoniaks das Zinkoxyd nicht niederfiel, was Eck. aus einer Zerſetzung des Salmiaks in der Siedhitze durch das Zinkoxyd und Auflöſung deſſelben in der dadurch frei gewordenen Salzſäure erklärt. Kohlenſ. Ammoniak ſchied dann beim Aufkochen kohlenſ. Zinkoxyd ab. Vauquelins Analyſe giebt Schwefel mit an, vielleicht von eingemengtem Schwefelkies. Berzelius betrachtet es als **alaunſaures** Zinkoxyd (Aluminias Zincicus) und giebt die Formel:

$$\check{Z}\ddot{A}l^4.$$

341. Künſtliche Legirungen des Zinks mit andern Metallen.

An verſchiedenen Orten iſt bereits von ſolchen Legirungen die Rede geweſen (316. 334.) zur Erläuterung wollen wir eine Legirung aus allen bisher betrachteten Metallen, mit Ausnahme des **Queckſilbers**, annehmen, das nicht mit allen zum Amalgam zuſammentritt. Man löſe durch Hülfe der Wärme in Salpeterſäure auf, das Gold wird als Metall, das Zinn als Oxyd unaufgelöſt bleiben. Aus dem Rückſtande kann man das Zinnoxyd durch Salzſäure ausziehen, worauf man das Unaufgelöſte glüht und als Gold in Rechnung bringt. Aus der ſalzſ. Auflöſung wird das Zinn auf

die oben angegebene Weiſe quantitativ beſtimmt. Ein möglicher Antheil Eiſenoxyd kann durch Kali abgetrennt werden, in deſſen Ueberſchuß das Zinn ſich wieder auflöſt. Die ſalpeterſaure Auflöſung wird erſt von ihrem Silbergehalt nach vorgängiger gehöriger Verdünnung mit Waſſer, durch Salzſäure, von ihrem Bleigehalt durch Schwefelſäure befreit. Das Eiſenoxyd wird durch überſchüſſiges ätzendes Ammoniak niedergeſchlagen. Die zurückbleibende ammoniakaliſche Auflöſung des Zink- und Kupferoxyds wird mit Schwefelſäure im Ueberſchuſſe verſetzt, und das Kupfer durch Zink metalliſch gefällt, der Gewichtsverluſt der Zinkſtange bemerkt, und dann das Zink durch kohlenſ. Kali abgetrennt, geglüht, und durch Abzug des zur Auflöſung hinzugekommenen berechnet.

IX. Cadmium.

342. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Dem Zinke in der Farbe ähnlich, doch etwas heller, ſehr glänzend, von dichtem Gefüge und faſerigem Bruch, weich, jedoch härter und zuſammenhaltender als Zinn, ſehr biegſam und dehnbar, geſchmolzen von 8,604, gehämmert von 8,694 ſpec. Gewicht, ſchmilzt unter der Rothglühhitze, verdampft etwas über dem Siedpunkte des Queckſilbers ohne beſondern Geruch.

In der gewöhnlichen Temperatur verliert es an der Luft nur etwas von ſeinem Glanze, beim Erhitzen verbrennt es leicht zu Oxyd, das ſich als ein braungelber (röthlichbrauner) geruchloſer Rauch erhebt.

Es bildet nur ein Oxyd, ein bald braungelbes, bald dunkelbraunes (nach Meißner durch Glühen mit Salpeter bereitet nach Auslaugen mit Waſſer hellroth-

braunes) Pulver, ſchmilzt, verdampft und zerſetzt ſich nicht in der heftigſten Weißglühhitze. Vor dem Löthrohre auf Kohle in der Reductionsflamme verſchwindet es in kurzer Zeit, und die Kohle wird rund umher mit einem rothen oder dunkelgelben Pulver beſchlagen. Von Borax auf Platindrath wird es in ſehr großer Menge zu einem klaren gelblichen Glaſe aufgelöſt, deſſen Farbe größtentheils bei der Abkühlung verſchwindet. Mit Cadmium geſättigt wird es beim Erkalten emailweiß. Auf Kohle kocht das cadmiumhaltige Boraxglas, Cadmium wird reducirt, und die Kohle erhält den dunkelgelben Cadmiumbeſchlag. An dem röthlichbraunen Beſchlag, der ſich auf dem Platinſtreifen anlegt, auf welchem man ein Zinkerz der blauen Flamme des Löthrohrs ausſetzt, erkennt man ſeinen Cadmiumgehalt am ſicherſten.

Es bildet mit Waſſer ein Hydrat von weißer Farbe, das an der Luft Kohlenſäure anzieht. Verdünnte Schwefelſäure — Salzſäure — Eſſigſäure löſen es unter langſamer Entwickelung von Waſſerſtoffgas auf. Salpeterſäure auch in gewöhnlicher Temperatur oxydirt es und löſt es raſch auf.

Die Cadmiumoxydſalze ſind meiſt farblos und ſchmecken metalliſch widrig.

Die Auflöſungen werden gefällt:

1) durch Zink metalliſch in dendritiſchen Blättchen;

2) durch ätzende fixe Alkalien weiß, als Hydrat, in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels, nicht wieder auflöslich. (Strom. Berz.).

3) durch ätzendes Ammoniak weiß, als Hydrat, wieder auflöslich in einem Ueberſchuſſe;

4) durch kohlenſaure fixe Alkalien weiß, als kohlenſ. Cadmium, nicht wieder auflöslich in einem Ueberſchuſſe;

5) durch kohlenſ. Ammoniak weiß, als kohlenſ. Cadmium, bei vorhanden geweſenem Ueberſchuß von Säure durch einen Ueberſchuß des Fällungsmittels wieder auflöslich;

6) durch phosphorſ. Natron weiß, pulverig, als phosphorſ. Cadm. Ox., im Ammoniak wieder auflöslich;

7) durch Hydrothionſäure ſelbſt bei einem großen Säureüberſchuß und durch hydrothionſaure Alkalien pomeranzengelb, als Schwefelcadmium;

8) durch blauſaures Eiſenkali weiß nach Stromeyer, gelblichweiß nach Meißner;

9) durch Galläpfeltinctur ſchmutziggelb, voluminös.

343. Quantitative Beſtimmung.

a) Es wird als Metall oder Oxyd in Salpeterſäure aufgelöſt, durch kohlenſaure Laugenſalze (und zwar in den meiſten Fällen am beſten durch kohlenſaures Ammoniak im Ueberſchuſſe) gefällt, der Niederſchlag getrocknet und geglüht.

100 = 87,45 Metall.

b) Es kann auch durch Zink metalliſch gefällt werden, am beſten aus einer ſchwefelſ. oder ſalzſ. Auflöſung *).

*) Doch ſchied es Meißner auch ſehr gut aus einer ſalpeterſauren Auflöſung durch eine Zinkſtange. Das Metall zeigte ſich als ein hellgrauer voluminöſer Anflug in Form von Nadeln. Gilb. XLIX. S. 99. Wollaſton empfiehlt, nachdem man andere etwa zugleich in der ſalzſauren Auflöſung

c) Unter gewiſſen Umſtänden (ſ. unten) kann es zweckmäßig ſeyn, es durch Schwefelwaſſerſtoff zu Schwefelcadmium niederzuſchlagen.

100 ſcharf getrocknet = 77,59 Metall.

Das Schwefelmetall kann auch wieder in concentr. Salzſäure aufgelöſt, und dann nach der Methode von a und b dargeſtellt werden.

344. 345. **Trennung des Cadmiums vom Zink und Schwefel. Cadmiumhaltige Blenden.**

Bis jetzt hat man in der Natur keine Erze gefunden, in welchen das Cadmium den vorwaltenden Beſtandtheil ausmachte. So weit vielmehr ſein Vorkommen in der Natur bekannt geworden iſt, hat man es vielmehr immer nur in ſehr kleinen Antheilen in andern Erzen und zwar bis jetzt nur in Zinkerzen, und namentlich in den Blenden gefunden. Nach Stromeyer iſt der reichlichſte Gehalt in einigen Abänderungen der ſtrahligen Blende von Przibram, welche wohl 2 bis 3 pC. davon enthalten mag. Iſt es bloß um die Darſtellung des Cadmiums und nicht um eine genaue Analyſe zu thun, ſo kann man die cadmiumhaltige Blende in Schwefelſäure auflöſen, wobei der Schwefel großentheils als Schwefelwaſſerſtoffgas entweicht, und durch die mit Schwefelſäure hinreichend überſetzte Auflöſung einen

eines cadmiumhaltigen Zinkerzes befindliche Metalle durch Eiſen ausgefällt und filtrirt hat, die Auflöſung mit einem Stücke Zink in ein Platinſchälchen zu bringen, an deſſen innerer Fläche ſich das Cadmium metalliſch als ein dunkelgrauer Niederſchlag ſo feſt anlegen wird, daß man es von aller anhängenden Auflöſung durch Auswaſchen befreien kann, worauf man es in Salzſäure auflöſt, und durch ein kohlenſ. Laugenſ. niederſchlägt (Schw. IV. 371).

Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas, ſo lange bis kein pomeranzengelber Niederſchlag mehr erfolgt, hindurch leiten. Dieſer Niederſchlag wird nun in concentr. Salzſäure aufgelöſt, und die erhaltene Auflöſung, nachdem der etwaige zu große Säureüberſchuß durch Verdunſten aus derſelben entfernt worden iſt, mittelſt kohlenſauren Ammoniaks gefällt, welches man etwas im Ueberſchuß zuſetzt, um die durch den Schwefelwaſſerſtoff etwa mit niedergefallenen Antheile von Kupfer und Zink wieder aufzulöſen, und dadurch vom Cadmium zu trennen. Das gewonnene kohlenſaure Cadmium wird dann durch Glühen in Oxyd umgeändert, und wenn man es metalliſch darſtellen will, mit Hülfe von Kienruß aus gläſernen oder irdenen Retorten bei mäßiger Rothglühhitze reducirt *).

Clarke bediente ſich ſtatt der Schwefelſäure der Salzſäure, weil dieſe leichter abzudampfen iſt, und er erwarten durfte dadurch das etwa beigemiſchte Blei (weil die von ihm unterſuchte Blende auf Bleiglanz aufſaß) leichter abzuſcheiden, indem das ſalzſaure Blei im Waſſer unauflöslich ſey (verhältnißmäßig).

Statt das Cadmiumoxyd, das auf die oben angegebene Weiſe in Salzſäure aufgelöſt worden iſt, durch kohlenſ. Ammoniak als kohlenſaures auszuſcheiden, kann man es auch im metalliſchen Zuſtande durch eine hineingehängte Zinkſtange abtrennen. Clarke erhielt es ſo dendritiſch in zarten Blättchen von Bleianſehen. (vergl. auch oben). Wollaſtons Methode

346. Natürliches Cadmiumoxyd im Galmey.

Auch in einigen Arten des Galmeys, namentlich in dem Zinkglaſe aus Derbyshire fand Clarke einen klei-

---

*) Stromeyer in Schw. XXII. S. 362.

nen Antheil von Cadmiumoxyd. In einem Verſuche mit dem erdigen kohlenſ. Zink (Galmey) von Aldſton-More erhielt zwar Clarke bei demſelben Verfahren wie oben durch Schwefelwaſſerſtoff einen gelben Niederſchlag, aber bei weiterer Behandlung verhielt es ſich doch nicht wie Schwefel-Cadmium. Doch ſchied Zink aus der ſalzſauren Auflöſung ein dunkles Präcipitat ab.

347. Schleſiſches cadmiumhaltiges Zinkoxyd. Trennung des Cadmiums vom Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Eiſen, Mangan, Kobalt, Nickel, Kalk, Thonerde, Kieſelerde und Graphit.

Eine für die analytiſche Chemie nicht unintereſſante Unterſuchung verdanken wir Hrn. Hermann in der Analyſe des Schleſiſchen, bei metallurgiſchen Arbeiten gewonnenen Zinkoxydes, in welchem man bekanntlich das Cadmiumoxyd zuerſt entdeckt hat *). Wir halten einen Auszug daraus dem Zwecke dieſes Handbuches angemeſſen:

1. 25 Pfund wurden in 38 Pfund gewöhnlicher engliſcher Schwefelſäure (brachte dieſe nicht ſelbſt einiges Fremdartige mit in den Verſuch?) aufgelöſt. Der unaufgelöſte Rückſtand betrug 9 Unzen 1 Quent. 35 Gr.

2. Dieſer Rückſtand wurde mehrmals geſchlämmt, und der dadurch erhaltene ſandige Satz mehrmals mit Salpeter- und Salzſäure digerirt, und betrug nun 6 U. 3 Q. 40 Gr.

3. Von dem Sande ward eine kohlige Subſtanz durch Schlämmen geſchieden. Nach zweckmäßiger Behandlung mit kohlenſ. Natron, Salzſäure, cauſt. Natron und Salpeterſäure auf naſſem Wege blieb endlich ein Rückſtand

---

*) Gilb. Annalen. XLVI. 209.

von 2 U. 55 Gr., der ſich als ein Gemenge von Graphit und kohligen Theilen verhielt.

4. Die durch die Behandlung in 2 und 3 erhaltenen Flüſſigkeiten wurden zuſammengegoſſen, kohlenſaures Natron zugeſetzt, ſo lange ſich noch ein Niederſchlag zeigte, zur Trockne abgeraucht, und was dann zurückblieb, A mit A bezeichnet.

5. Aus der ſchwefelſ. Auflöſung 1 ſchlug eine vorher gewogene Zinkſtange unreines Cadmium nieder. Nach 14 Tagen wurde der metalliſche Abſatz geſammelt, er wog 27 U. 4 Qt. Die Menge des aufgelöſten Zinks betrug ſo viel, um 5 Pf. 6 U. Zinkoxyd zu geben, welche alſo von dem Gewichte des im Verlaufe erhaltenen Zinkoxyds abzuziehen war.

6. Die ſchwefelſaure Zinkauflöſung wurde nun mit 8 Unzen Schwefelſäure verſetzt, und durch einen Strom von Schwefelwaſſerſtoff ein gelber Niederſchlag erhalten, der auf die ſchon bekannte Weiſe weiter behandelt wurde, und ſo am Ende aus ſeiner ſchwefelſ. Auflöſung durch Zink 2 U. 1 Q. unreines Cadmium erhalten.

7. Die beiden in 5 und 6 erhaltenen metalliſchen Niederſchläge wurden nun in Salpeterſäure aufgelöſt, und nun auf die bekannte Weiſe das Blei abgeſchieden, und ſo 1 U. 2 Q. 22,5 Gr. Bleioxyd berechnet.

8. Die auf dieſe Weiſe vom Blei befreite Flüſſigkeit wurde möglichſt ſtark mit Chloringas geſchwängert, und dann ſo lange mit ätzendem Ammoniak verſetzt, als noch ein braun gefärbter Niederſchlag erfolgte, der durch Filtriren geſchieden und mit B bezeichnet wurde. Durch kohlenſ. Natron wurde dann kohlenſ. Cadmiumoxyd gefällt, deſſen Menge zu 1 Pfd. 15 Unz. 1 Qt. 28 Gr. Cadm. O. berechnet wurde.

9. Durch die Auflöſung in 6 wurde dann noch eine Zeit lang Schwefelwaſſerſtoff hindurch geleitet, und ſo lange Ammoniak hinzugefügt, ſo lange der Niederſchlag noch braun gefärbt erſchien, und dieſer abgetrennt und mit C bezeichnet. Nun wurde in dem Zumiſchen von Ammoniak fortgefahren, doch nicht ſo lange, bis aller Niederſchlag aufhörte. So wurden 21 Pfd. 4 U. 7½ Q. blendend weißes Zinkoxyd erhalten.

10. Nun wurde die Fällung durch kohlenſ. Natron vollendet, der Niederſchlag mit D. bezeichnet. Da eiſenblauſaures Kali noch ſtarke Reaction bewirkte, ſo wurde vollends alles damit niedergeſchlagen, der Niederſchlag geglüht, in Salpeterſäure aufgelöſt, die ſalpeterſ. Auflöſung durch kohlenſ. Natron gefällt, und der Niederſchlag mit E. bezeichnet.

11. Sämmtliche Niederſchläge A—E wurden zuſammen geglüht, mit einem Uebermaß von Salpeterſ. digerirt und filtrirt. Die abfiltrirte Flüſſigkeit wurde mit VI. bezeichnet, das unaufgelöſt Gebliebene wiederholt mit Salzſäure ausgezogen, und die Auflöſung mit VII. bezeichnet. Doch waren 2 U. 4 Q. 36 Gr. unaufgelöſt geblieben.

12. Dieſer Rückſtand wurde auf die gewöhnliche Weiſe durch Schmelzen mit Kali in Kieſelerde, Thonerde und Eiſenoxyd zerlegt.

13. Als die ſalpeterſ. Aufl. No. VI. (11) mit ätzendem Kali faſt bis zur völligen Neutraliſation verſetzt wurde, ſonderte ſich ein 58 Gr. ſchwerer weißer Niederſchlag ab, der ſich wie Zinnoxyd verhielt. Durch mehr hinzugeſetztes Kali wurde die Flüſſigkeit noch neutraler gemacht, und nun durch ſauerkleeſ. Kali ſo viel kleeſ. Kalk abgeſchieden, daß die weitere Zerlegung 3 Q. 10 Gr. Kalk gab.

14. Die Flüſſigkeit von 13 wurde nun mit ſalzſ. Kali verſetzt, und durch Abrauchen in die Enge gebracht, worauf ſich ſalzſ. Blei *) in glänzenden Kryſtallen abſonderte. Ihnen entſprachen 1 Unz. 7 Qt. 40 Gr. Bleioxyd.

15. Die vom Blei befreite Flüſſigkeit wurde nun mit ätzendem Kali verſetzt, bis ſich ein weißer Niederſchlag zu zeigen anfing. Durch einen Strom von Schwefelwaſſerſtoff wurde nun weißer Schwefelzink abgeſchieden, der in Salpeterſäure wieder aufgelöſt durch kohlenſaures Natron gefällt wurde, und 5 Pf. 5. Unz. 5 Qt. 27 Gr. Zinkoxyd betrug. Die übrige Flüſſigkeit wurde nun durch kohlenſ. Natron vollends gefällt, der Niederſchlag ſtark geglüht, und mit Schwefelſäure behandelt, wobei ein beträchtlicher brauner Rückſtand blieb, der durch Filtration getrennt wurde. Aus der ſchwefelſauren Auflöſung wurde auf die bekannte Weiſe durch ſchwefelſaures Kali das Doppelſalz aus Nickel, und aus Kobalt gewonnen. Erſterm entſprachen 1 Qt. 35 Gr. Oxyd, letzterm 51,5.

16. Der in 15 unaufgelöſt gebliebene Rückſtand wurde in Salzſäure aufgelöſt, und zu der ſalzſ. Aufl. No VII. in 11. und zu der Flüſſigkeit, aus welcher das Nickel- und Kobalt-Doppelſalz kryſtalliſirt war, hinzugefügt. Mit Kali neutraliſirt und mit kleeſ. Kali verſetzt ließen dieſe Flüſſigkeiten einen ſchmutzig weißen Niederſchlag fallen, der durch Filtriren abgeſondert, geglüht, und mit kohlenſ. Natron gekocht ſich dann zum

*) Es iſt ſehr zu verwundern, daß das Blei nicht in 13. durch das kleeſ. Kali ausgeſchieden wurde, da das kleeſ. Blei noch unauflöslicher als der kleeſ. Kalk iſt.

Theil in Salzſäure auflöſte, aus welcher Auflöſung kohlenſ. Natron 3 Q. 15 Gr. Kalk darſtellte.

17. Das unaufgelöſt Gebliebene verhielt ſich größtentheils als ſalzſ. Blei, es wurde in mehrerer Salzſäure aufgelöſt, und dann mit der durch kleeſ. Kali in 16 gefällten Flüſſigkeit zuſammen gegoſſen, mit Kali neutraliſirt, mit ſalzſ. Natron verſetzt, abgedampft, und ſo ſalzſ. Blei erhalten, welchem 2 Unz. 2. Qt. 4,5 Blei entſprachen.

18. Aus der übrigen Flüſſigkeit wurde dann nach der von mir in Vorſchlag gebrachten Methode Manganoxyd (4 Unz. 20 Gr.) und Eiſenoxyd (1 Qt. 55 Gr.) geſchieden.

Dieſe Analyſe hat in ſofern etwas merkwürdiges, daß ſie zu beweiſen ſcheint, daß Bleioxyd in einem geringen Verhältniſſe mit andern in Schwefelſäure leicht auflöslichen Oxyden verbunden mit dieſen in die Auflöſung mit übergeht, und nicht als ſchwefelſaures Blei im Rückſtande bleibt. — Der braune Niederſchlag in 8 iſt nicht recht erklärlich, da hier nur Zinn im Spiele ſeyn konnte, und dieſes durch Chlorine aufs Maximum oxydirt einen gelben Niederſchlag giebt. Hing er etwa von einem Rückhalte an Blei ab? — Auffallend muß es auch ſeyn, daß in 15 das Manganoxyd ſich ſo ganz unauflöslich in Schwefelſäure zeigte.

X. Wismuth.

348. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Silberweiß ins Röthliche, von mittelmäßigem Glanze, von blättrigem Gefüge, mittelmäßig hart, ſpröde, von 9,67 ſpec. Gewichte, ſchmilzt bei 247° C., kocht in

ſchwacher Weißglühhitze, und ſublimirt ſich bei abgehaltener Luft in Blättchen. Bei der gewöhnlichen Temperatur überzieht es ſich an der Luft mit einer dünnen dunkelpurpurfarbenen Lage von Suboxyd. Bis zum Schmelzen erhitzt überzieht es ſich mit einer grauen Haut, die ſich bei jedesmaligem Hinwegnehmen erneuert, bis das Metall gänzlich darein (Wismuthaſche) verwandelt iſt. Durch Erhitzen bis zum Weißglühen entzündet ſich das W. und brennt mit einer kleinen kaum merkbaren blauen Flamme.

Jene dunkelpurpurfarbene Haut oder bräunlich graue Pulver ſieht Berz. als ein Suboxyd an, andere Chemiker betrachten es (nach Analogie der Bleiaſche) als ein Gemenge von Metall und Oxyd. Das eigentliche Oxyd, welches man eben ſo wie das Bleioxyd aus der Bleiaſche bei längerem Erhitzen der Wismuthaſche an der Luft erhält, iſt ein ſtrohgelbes Pulver, welches in der Hitze vorübergehend eine pomeranzengelbe, dann eine röthlichbraune Farbe annimmt, in der Glühhitze zu einem durchſichtigen gelblichgrünen Glaſe ſchmilzt, und in ſehr hoher Temperatur ſich verflüchtigt.

Vor dem Löthrohre wird es auf Kohlen ſchnell zum Metallkorn reducirt, vom Borax wird es ohne Farbe in der äußern Flamme aufgelöſt, in der innern Flamme wird es reducirt, und giebt wegen des fein zertheilten Metalls ein graues trübes Glas. Vom Phosphorſalz wird es aufgelöſt, das Glas iſt gelbbraun, wenn es heiß iſt, und wird farblos, aber nicht gänzlich klar bei der Abkühlung. Im Reductionsfeuer liefert es ein beim Geſtehen ſchwarzgrau und undurchſichtig werdendes Glas. Mit dem Antimon und Tellur kömmt das Wismuth darin überein, daß es eben ſo leicht auf der Kohle zum Metallkorne reducirt wird, das auch ein ähn-

liches äußeres Anſehen hat; alle 3 Metalle rauchen auch fort bei langſamem Daraufblaſen, und legen einen Ring von Rauch rund um die Kohle an, vom Antimon iſt dieſer ganz weiß, vom Wismuth und Tellur hat er eine rothe oder dunkelgelbe Kante. Wenn man die Reductionsflamme auf dieſen Beſchlag leitet, ſo verſchwindet er, wobei die Flamme vom Tellurbeſchlag ſchön und ſtark grün, vom Antimon ſchwach grünlich-blau und vom Wismuth gar nicht gefärbt wird. (Berz.)

Mit dem Waſſer bildet das W. O. ein Hydrat, das als weißes Pulver erſcheint.

Das eigentliche Auflöſungsmittel des Wismuths iſt die Salpeterſäure und die Salpeterſalzſäure. Salzſäure wirkt nur ſchwach und unter Mitwirkung der Hitze darauf. Vitriolöl zerfrißt es in eine weiße Maſſe unter Entwicklung von ſchwefliger Säure. Die Wismuthoxydſalze ſind farblos, die neutralen Salze werden meiſtens durch Waſſer in ein auflösliches ſaures und in ein unauflösliches baſiſches zerſetzt.

Die Auflöſung der Wismuthſalze, namentlich die des Wismuths in Salpeterſäure, wird gefällt

1) durch Kupfer, Cadmium, Zinn und Zink metalliſch;

2) durch Verdünnung mit vielem Waſſer weiß, als ein zarter pulveriger Niederſchlag, überbaſiſches ſalpeterſ. Wismuthoxyd;

3) durch reine Alkalien weiß, als Hydrat, auflöslich im Ueberſchuſſe *);

*) Wenigſtens nach meinen Verſuchen, aber freilich bleibt in ſolchen Fällen gewöhnlich ein Theil der Metalloxyde, die ſonſt durch Aetzkali auflöslich ſind, unaufgelöſt, weil das Aetzkali ſelten vollkommen ätzend iſt.

4) durch Aetzammoniak eben ſo, aber unauflöslich im Ueberſchuſſe;

5) durch kohlenſaure Alkalien weiß, als kohlenſaures Wismuthoxyd, unauflöslich in einem Ueberſchuſſe;

6) durch ſchwefelſ. Alkalien weiß, als ſchwefelſ. Wismuthoxyd;

7) durch ſalzſ. Alkalien weiß, als ſalzſaures Wismuthoxyd, bis zu 1000facher Verdünnung;

8) durch blauſaures Eiſenkali weiß;

9) durch Hydrothionſäure und hydrothionſ. Alkalien ſchwarzbraun, als Schwefelwismuth, bis zu 100,000f. Verdünnung;

10) durch Galläpfeltinctur pomeranzengelb;

11) durch chromſ. Alkalien gelb, als chromſaures Wismuthoxyd.

349. Quantitative Beſtimmung.

a) Die Ausſcheidung des Wismuthoxyds durch bloße Verdünnung ſeiner Auflöſung in Salpeterſäure mit vielem Waſſer iſt nicht vollſtändig. Klaproth rechnet nach ſeinen Verſuchen für 100 des mit kaltem Waſſer wohl ausgewaſchenen (heißes löſt etwas davon auf) und in der Siedhitze des Waſſers lange genug getrockneten Niederſchlags 81,3 Metall. Die übrige Auflöſung muß dann noch durch kohlenſ. Laugenſalz niedergeſchlagen werden.

b) Das Wismuth kann aus ſeiner Auflöſung in Salpeterſalzſäure auch durch Zink metalliſch gefällt, und ſo ſeine Menge beſtimmt werden.

c) Iſt kein anderes Metall in der Auflöſung, das durch den Schwefelwaſſerſtoff gefällt wird, ſo kann es

durch dieſen als Schwefelwismuth ausgeſchieden werden; 100 ſcharf getrocknet — 81,51.

350. Wismutherze. Schwefelwismuth (Wismuthglanz). Wismuthbleierz. Nadelerz. Trennung des Wismuths vom Schwefel, Silber, Blei, Kupfer, Eiſen, Nickel.

Das Wismuth kömmt in der Natur nur in wenigen Verbindungen vor. Das natürliche gediegene Wismuth iſt bis jetzt nicht genauer unterſucht.

1) In einfacher Verbindung mit dem Schwefel bildet es den Wismuthglanz.

Vor dem Löthrohre ſchmilzt das Schwefelwismuth ſogleich, haucht den Geruch nach ſchwefliger Säure aus und verhält ſich dann wie das Metall (ſ. o.). Salpeterſäure löſt das Wismuth auf, läßt den Schwefel unaufgelöſt. Klaproth *) zerlegte ein Schwefelwismutherz, in welchem er nur 5 pC. Schwefel fand. Die Analyſe iſt aber höchſt dürftig, denn er beſtimmte den Gehalt des Wismuths durch Abzug des Schwefels vom Gewichte des Ganzen, ohne nach Schwefelſäure in der ſalpeterſ. Auflöſung zu forſchen. Aus der durch vieles Waſſer niedergeſchlagenen Auflöſung ſchied Kochſalz nach einiger Zeit noch ein weißes Pulver ab, das bloßes Wismuthoxyd geweſen ſeyn ſoll.

2) Mehrfaches Schwefelwismuth.

a) Wismuthiſches Silbererz. Klaproth **) zerlegte es durch Salpeterſäure. Die ſalpeterſaure Auflöſung wurde erſt von einem großen Theile ihres Wis-

*) Beiträge I. 257.

**) Beiträge II. 291.

muthgehalts durch Verdünnung mit Waſſer befreit — dann das Silber durch Salzſäure als Hornſilber niedergeſchlagen — das zugleich mit niedergefallene ſalzſ. Wismuthoxyd mit Salpeterſäure wieder ausgezogen, und die ſalpeterſaure Auflöſung abermals mit vielem Waſſer verdünnt, um das Wismuthoxyd abzutrennen. — Jene Auflöſung, welche noch die übrigen Metalle enthielt, wurde zur Verjagung der überflüſſigen Säure abgedampft, wobei ſich ſalzſaures Blei in zarten breitſtrahligen Kryſtallen einfand, die durch hinlängliches Waſſer wieder aufgelöſt und nun das Blei durch Schwefelſäure niedergeſchlagen — hierauf aus der übrigen Auflöſung das Eiſen durch Ammoniak ausgeſchieden, und das in dem überſchüſſigen Ammoniak aufgelöſt gebliebene Kupfer auf die bekannte Weiſe durch Eiſen metalliſch abgetrennt wurde — der in der Salpeterſäure unaufgelöſt gebliebene Rückſtand wurde durch Abbrennen in einem gelind erhitzten Tiegel von ſeinem Schwefel befreit, worauf dann bis auf etwas graue quarzige Gangart alles übrige durch Salzſäure zum ſalzſauren Blei aufgelöſt, und dieſes durch Schwefelſäure zerſetzt wurde. Es iſt nicht recht begreiflich, wie in dieſem Falle ſo viel Bleioxyd, (von 300 Gran 140) unaufgelöſt in dem Rückſtande mit dem Schwefel geblieben ſeyn konnte. Vielmehr vermuthe ich, daß der größte Theil dieſes Rückſtandes aus ſchwefelſ. Blei beſtand, das, wie ſchon oben von mir erinnert worden, durch überſchüſſige Salzſäure faſt gänzlich zerſetzt, und in ſalzſaures Blei verwandelt wird, das ſich beim Erkalten der in der Wärme gemachten Auflöſung in Nadeln ausſcheidet. Auch wendete Kl. eine ſehr unrichtige Methode an, nach der Menge, welche eine beſtimmte Menge Wismuth in Salpeterſäure aufgelöſt an Oxyd gab, die Menge des in der Zerlegung des Erzes erhaltenen Oxyds zu Metall zu berechnen, da in jenem Nor-

malverſuche das Wismuth nicht bloß durch Verdünnung mit Waſſer, ſondern der noch aufgelöſt geblieben geweſene Theil durch Salzſäure als ſalzſ. Wismuthoxyd abgeſchieden worden war, während in der Analyſe das Wismuth bloß durch Verdünnung mit Waſſer als überbaſiſches ſalpeterſ. Wismuthoxyd abgetrennt wurde.

b) Nadelerz. Vor dem Löthrohre zeigt ſich bei erſter Berührung mit der Flamme eine blaue Schwefelflamme, das Erz ſchmilzt, und es bleibt ein ſtahlgraues metalliſches Korn zurück, zugleich zeigt ſich bei fortgeſetztem Blaſen der karakteriſtiſche Wismuthbeſchlag auf der Kohle. Die grünlichblaue Farbe des damit geſchmolzenen Borax zeigt den Kupfergehalt an. John *) zerlegte es im Weſentlichen eben ſo wie Kl. No. a. Nur zeigte die Zerlegung das abweichende Reſultat, daß der bedeutende Rückſtand von der erſten Behandlung mit Salpeterſäure neben dem Schwefel nicht wie bei a. aus Bleioxyd, ſondern größtentheils aus Wismuthoxyd beſtand, ohne Zweifel weil das Wismuth in dieſem Erze das Uebergewicht hat. Nickel und Tellur ſind wohl als zufällig in dieſem Erze zu betrachten. Die Berechnung giebt die Formel:

$$Pb\,S^2 + 2\,Cu\,S + 2\,Bi\,S^2.$$

351. Wismuthoxyd (Wismuthocher).

Lampadius **) hat bei Zerlegung des natürlichen Wismuthoxyds, nach Niederſchlagung aus der ſalpeterſ. Auflöſung durch Verdünnung mit dem 20fachen Gewichte Waſſer, das übrige Oxyd durch blauſaures Eiſenkali gefällt, und zum erſten hinzugefügt. Aber mit jenem war ja zugleich Eiſenoxydul niedergefallen.

---

*) Chem. Unterſ. II. 204.

**) Handbuch. 286.

352. Künſtliche Legirungen des Wismuths. Trennung das Wismuths von den bisher abgehandelten Metallen, insbeſondere vom Zinn und Blei.

Es giebt keine in den Künſten gebräuchliche Metalllegirung, in welcher das Wismuth als ein weſentlicher Beſtandtheil einginge. Indeſſen könnte doch irgend eine künſtliche Verbindung des Wismuths mit andern Metallen eine Aufgabe für den Analytiker werden. Thenard hat allerhand ſolche Legirungen fingirt, in welchen auch Wismuth als Beſtandtheil angenommen wird. Die Hauptſchwierigkeit macht, wenn nehmlich von großer Genauigkeit die Rede iſt, die Trennung vom Blei, mit welchem das Wismuth in allen ſeinen chemiſchen Verhältniſſen ſo viele Aehnlichkeit hat, denn die gewöhnlich empfohlene Methode, das Wismuth aus der ſalpeterſ. Auflöſung durch Verdünnung mit Waſſer abzuſcheiden, giebt kein ganz genaues Reſultat, da ſtets ein Antheil Wismuth in der Auflöſung bleibt, und bei nachheriger Niederſchlagung des Bleis durch ſchwefelſaures Natron oder Schwefelſäure fällt gewiß das Wismuth mit nieder, da das ſchwefelſaure Wismuth gleichfalls ſehr ſchwer auflöslich iſt. Und doch hat Thenard keine andere Vorſchrift für die Zerlegung aller der Legirungen, in welchen dieſe beiden Metalle vorkommen, zu geben gewußt. So ſchreibt er z. B. zur Zerlegung einer Legirung von Wismuth, Blei und Zinn vor, die Legirung mit einem Ueberſchuſſe von Salpeterſäure von 1220 — 30 ſp. Gew. zu digeriren, bis man keine Metalltheilchen mehr wahrnimmt, oder vielmehr bis ſich kein Gas mehr entbindet, die Flüſſigkeit dann beinahe ganz abzurauchen, auf die rückſtändige Maſſe zu wiederholten Malen Waſſer zu gießen, und auszuwaſchen, wodurch man alles Blei als ſalpeterſaures Blei aufgelöſt, und einen weißen Rück-

ſtand von Zinnoxyd und Wismuthoxyd erhalten wird, den man dann durch Behandlung mit Salpeterſäure von neuem zerlegt, in welcher das Wismuthoxyd ſich auflöſt, das Zinnoxyd unaufgelöſt bleibt; um das dieſem letzteren anhängende ſalpeterſ. Wismuthoxyd wegzuſchaffen, empfiehlt Th. das Ausſüßen mit ſchwacher Salpeterſäure. Das ſalpeterſaure Wismuthoxyd ſoll dann durch Glühen in Oxyd verwandelt, das Blei dann durch ſchwefelſ. Natron aus ſeiner Auflöſung als ſchwefelſaures Blei niedergeſchlagen werden. — Auch die Trennung des Wismuths vom Cadmium geſchieht auf keine andere Weiſe. Von Kupfer und Zink kann wohl die Trennung genauer und vollſtändiger geſchehen, indem man die ſalpeterſaure Auflöſung durch Ammoniak niederſchlägt, und das Zink- und Kupferoxyd in einem Ueberſchuſſe deſſelben wieder auflöſt.

XI. Antimon (Spießglanz).

353. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Zinnweiß, von blättrigem Gefüge; von mäßiger Härte, ſehr ſpröde, von 6,70 nach Briſſon, von 6,72 nach Böckmann bis 6,86 (Berz.) ſpec. Gewicht, ſchmilzt nach Dalton bei 432° C., verdampft bei abgehaltenem Luftzutritte nur in ſehr hoher Temperatur, bei Luftzutritt in niedrigerer, indem es ſich zugleich oxydirt. An feuchter Luft überzieht ſich das Antimon mit einem dünnen Ueberzug, den Berz. als ein Suboxyd betrachtet, beim Erhitzen an der Luft bis zum ſtarken Rothglühen verbrennt es mit bläulicher Flamme, unter Ausſtoßung eines weißen Rauchs, der ſich an kalte Körper als weiße Flocken anlegt, welche die **antimonige Säure** bilden.

Nach Berzelius exiſtiren 4 Verbindungen des Antimons mit Sauerſtoff.

1) Das Suboxyd, ein ſchwärzlich graues Pulver, welches mit Säuren behandelt in ſich auflöſendes Oxyd, und in zurückbleibendes Metall zerfällt, und daher auch von Prouſt *), der zuerſt über die Antimonoxyde mehr Licht verbreitet hat, als ein Gemenge von Metall und Oxydul angeſehen wird. Man ſoll es nach Berz. auch erhalten, wenn man das Antimon im Waſſer als poſitiven Leiter einer Volt. Säule anwendet, in welchem Falle es als Flocken davon ausgehen ſoll.

2) Das Oxyd (Oxydul, oder Prouſt's Oxyd im Minimo), (Berz. O. stibicum), gelblich oder ſchmutzig weißes Pulver, am reinſten aus dem ſalzſauren Antimon durch überſchüſſiges kohlenſ. Kali darſtellbar, in der Rothglühhitze zu einer gelblichen Flüſſigkeit ſchmelzend, welche beim Erkalten zu einer gelblichen, asbeſtartigen, ſeidenglänzenden Maſſe geſteht, in höherer Temperatur in verſchloſſenen Gefäßen ſich verflüchtigend und in kryſtalliniſchen Blumen anlegend. Es enthält 15,68 pC. Sauerſtoff.

3) Antimonige Säure. (A. stibiosum), ſchneeweiß, erhitzt eine gelbe Farbe annehmend, in der Glühhitze unſchmelzbar, feuerbeſtändig, und durch Abziehen von Salpeterſäure über Antimon bis zur Trockne darſtellbar, mit Waſſer ein Hydrat bildend, das zwar im Waſſer unauflöslich iſt, aber Lackmus röthet, auch mit ſalzfähigen Grundlagen ſich zu antimonigſauren Salzen verbindet. Enthält 19,87 Sauerſtoff.

4) Antimonſäure (A. stibicum). Prouſt's Antimonoxyd auf dem Maximum durch Auflöſen des Antimons in Königs-Waſſer, Abrauchen zur Trockne, und Abziehen von concentrirter Salpeterſäure darüber darſtell-

*) Beitrag zur Geſchichte des Spießglanzes im N. Allgem. J. d. Ch. 5, 543.

bar, im reinen Zuſtande citronengelb (nur beim Rückhalte von Salpeterſäure dunkelgelb) bei jedesmaligem Erhitzen ſich dunkler färbend, unſchmelzbar, mit Waſſer ſich zu einem Hydrat verbindend, das weiß, unauflöslich im Waſſer iſt, aber Lackmus röthet, mit ſalzfähigen Grundlagen ſich zu Salzen verbindend. Enthält 23,66 S.

Auf Kohle vor dem Löthrohre ſchmilzt das Antimon leicht, und bis zum Glühen erhitzt entwickelt es einen aufſteigenden dicken weißen Rauch, der ſich nach und nach um das verdampfende Metall her auf der Kohle anlegt, und gleichſam ein Netz von kleinen perlmutterglänzenden Kryſtallen bildet.

Das Antimonoxyd ſchmilzt für ſich leicht, und wird als ein weißer Rauch ſublimirt; das aus der ſalzſ. Auflöſung niedergeſchlagene und wohl getrocknete glimmt oft wie Zunder, ehe es anfängt zu ſchmelzen, und wird dann unſchmelzbar, indem es in antimonige Säure ſich verwandelt hat. Reducirt ſich leicht auf der Kohle zu Antimon-Metall, und ertheilt der Flamme eine grünliche Farbe. Borax löſt es reichlich auf, ohne davon unklar zu werden, — doch wird die Perle im Reductionsfeuer unklar und graulich, von reducirtem Antimon. Eben ſo verhält es ſich mit dem Phosphorſalz.

Antimonige Säure ſchmilzt nicht, leuchtet ſtark, und vermindert ſich in der Reductionsflamme, indem ſich die Kohle rund umher mit einem weißen Rauche beſchlägt, welcher von dem Verdampfen und wieder oxydirt werden des vorher reducirten Metalls herrührt. Die Antimonſäure wird weiß, und verwandelt ſich in antimonige Säure. Gegen Flüſſe verhalten ſich beide Säuren wie das Oxyd.

Das eigentliche Auflöſungsmittel des Antimons iſt die Salpeterſalzſäure. Die Salzſäure löſt es nur im

concentrirten Zuſtande und unter Mithülfe der Wärme langſam unter Waſſerſtoffgasentwickelung auf. Die Salpeterſäure verwandelt es in Oxyd, ohne es aufzulöſen. Auch die Schwefelſäure wirkt nur im concentrirten Zuſtande und durch Hülfe der Wärme darauf, und verwandelt es unter Entwickelung von ſchwefliger Säure in eine weiße Salzmaſſe = neutralem ſchwefelſaurem Antimonoxyd. Nur das Antimonoxyd geht mit den Säuren als ſalzfähige Grundlage eine Verbindung ein, und bildet Salze damit. Es iſt auch in den ſchwächern vegetabiliſchen Säuren leicht auflöslich. Die Salze ſind theils weiß, theils gelblich oder roth — die neutralen Salze werden meiſtens durch einen Ueberſchuß von Waſſer in ein ſaures, in Waſſer gelöſt bleibendes, und in ein baſiſches zu Boden fallendes zerſetzt. Die auflöslichen Salze werden gefällt:

1) durch Zink, Cadmium und Eiſen metalliſch als ein ſchwarzes Pulver;

2) durch Verdünnung mit Waſſer aus der ſalzſauren und ſalpeterſalzſauren Auflöſung weiß, kryſtalliniſch, als baſiſches ſalzſ. Antimonoxyd;

3) durch ätzende fixe Alkalien weiß, als Hydrat, in einem Ueberſchuſſe wieder auflöslich;

4) durch ätzendes Ammoniak weiß, im Ueberſchuſſe nicht wieder auflöslich;

5) durch kohlenſaure Alkalien weiß;

6) durch blauſaures Eiſenkali nicht;

7) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien ziegelroth, bis zur 20000fachen Verdünnung noch in der Farbe verändert, als hydrothionſaures Antimonoxyd (oder Schwefel-Antimon-Hydrat).

8) durch Galläpfeltinctur nicht verändert;

Die antimonige Säure und die Antimonſäure bilden mit mehreren ſalzfähigen Grundlagen wahre Salze, welche weiß, größtentheils ſchwer oder unauflöslich im Waſſer ſind, durch die meiſten Säuren und ſelbſt zum Theil durch die Kohlenſäure zerſetzt werden.

354. Quantitative Beſtimmung.

a) Man ſchlägt das Antimon aus ſeiner ſalzſauren oder ſalpeterſalzſauren Auflöſung durch hinlängliche Verdünnung mit Waſſer nieder, wäſcht den Niederſchlag gut aus, trocknet und erhitzt ihn bis zum anfangenden Gelbwerden.

Da die Angaben der Chemiker, nach welchem Verhältniſſe man dieſen Niederſchlag als Metall zu berechnen habe, ſehr auffallend von einander abweichen, ſo hat Prof. G. Biſchoff zur Aufklärung dieſes Gegenſtandes eine Reihe von Verſuchen angeſtellt. Er fand, daß nach Verſchiedenheit der Concentration der Auflöſung, ehe ſie mit Waſſer verdünnt wurde, der Menge der Säure, und beſonders auch der Menge des Waſſers, das man zur Verdünnung gebraucht, die Menge des Niederſchlags ſehr verſchieden ausfällt, indem die größte Menge auf einen Theil Metall 1,1441, wenn nehmlich der Niederſchlag zu heller Rothglühhitze gebracht worden war, die geringſte Menge 0, 6039 betrug, jene bei einer Menge der Auflöſung gegen einen Theil Metall von 5, 9 und einer Verdünnung mit 692 Waſſer, dieſe bei einer gleichen Menge der Auflöſung aber bei einer Verdünnung mit 1878 Theilen Waſſer. Die Auflöſung war in einem Königswaſſer aus 5 Theilen Salzſäure und einem Theile rauchender Salpeterſäure gemacht. Auch der Grad der Hitze, bei welcher der Niederſchlag getrocknet wird, hat bedeutenden Einfluß

auf ſeine Menge. Eine Menge Niederſchlag, der bei dunkler Rothglühhitze getrocknet 1,2617 betrug, reducirte ſich bei heller Rothglühhitze auf 0,9928. Biſchoff mußte daher auch weniger erhalten als Klaproth, der nur bis zum anfangenden Glühen erhitzte. Wenn Biſchoff auch nur bis zum dunkeln Rothglühen erhitzte, wich die Menge doch nach Verſchiedenheit obiger Umſtände von 86,48 bis 79,26 auf 100 Antimon ab. Berzelius fand *), daß 100 Theile Metall 126,56 Oxyd gaben, oder

100 = 79,2 Metall.

Klaproth 100 = 76,718.

Bei Verdünnung der Auflöſung mit der größten von Biſchoff angewandten Menge, und bei Erhitzen zum dunkeln Rothglühen wird man der Wahrheit doch immer ſehr nahe kommen, wenn man das Verhältniß von Berz. zum Grunde legt **).

b) Man ſchlägt durch Zink das Antimon aus ſeiner ſalzſauren oder ſalpeterſalzſauren Auflöſung metalliſch nieder. Da es nicht mit wahrem Metallglanze, mehr wie ein ſchwarzes feines Pulver erſcheint, ſo haben einige Chemiker gezweifelt, ob es auch vollkommen reducirt ſey. Doch nimmt das Pulver beim Reiben einigen Metallglanz an.

c) Hydrothionſäure ſcheint mir in manchen Fällen anwendbar, um das Antimon abzuſcheiden und ſeine Menge zu beſtimmen. Man wäſcht den Niederſchlag, deſſen Abtrennung durch einen Ueberſchuß von Säure in der Auflöſung befördert wird, wohl aus, und trocknet ihn in ſehr gelinder Wärme — wo keine

*) Schw. Journ. VI. 179.

**) Biſchoff in Schw. N. J. XI. 165.

andern Metalle im Wege ſind, kann man noch beſſer die hydrothionſauren Alkalien anwenden:

100 = 75 Oxyd
= 59,3 Metall.

355. Schwefelantimon. Antimonglanz und Antimonblende. Trennung von Schwefel, Blei, Kupfer, Eiſen, Silber.

Das Antimon kömmt in der Natur gediegen und ganz rein vor, und wird leicht durch das oben angeführte Verhalten, beſonders dasjenige vor dem Löthrohre erkannt.

Von Legirungen mit andern Metallen iſt die einzige in der Natur vorkommende, das Antimonſilber, ſchon oben betrachtet worden.

a) Sein häufigſtes Vorkommen in der Natur iſt als Schwefelantimon, theils einfach, theils in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, ohne Beimiſchung von Spießglanzoxyd als Kies oder Glanz.

Vor dem Löthrohre ſchmilzt es ſehr leicht auf Kohle, wird von derſelben eingeſogen, die davon mit einer ſchwarzen glasglänzenden Maſſe überzogen wird. Nach etwas Blaſen kommen Metallkörner in der Kohle hervor, doch bildet ſich kein weißer Anflug. Die Zerlegung geſchieht am beſten durch Salpeterſalzſäure, aus 5 Theilen Salzſäure und 1 Theil Salpeterſäure zuſammengeſetzt, welche das Spießglanz oxydirt und zugleich auflöſt. Um den Schwefel von dem anhängenden ſalzſauren Spießglanzoxyde zu befreien, ohne daß dieſes zerſetzt werde, dient am beſten Alkohol mit etwas Salzſäure verſetzt. Der Schwefel wird dann abgebrannt, und das rückſtändige in Salzſäure aufgelöſt.

Man kann, wenn Schwefelſpießglanz mit Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefeleiſen, wie in dem Spießglanzbleierz verbunden iſt, ſtatt der Salpeterſalzſäure Salpeterſäure anwenden. So kochte Meißner wiederholt mit verdünnter Salpeterſäure, erſt zweimal auf 100 Gran zwei Unzen, und dann noch ein paarmal die Hälfte anwendend, aus, wobei ſich das Blei (Silber war nicht zugegen, das ſonſt auch in die Auflöſung übergegangen wäre), Kupfer, Eiſen auflöſte, die auf die oft erwähnte Weiſe von einander getrennt wurden, im Rückſtande ſich Spießglanzoxyd und Schwefel befanden, woraus Salzſäure durch wiederholtes Uebergießen das Spießglanz aufnahm, und man die ſalzſaure Auflöſung durch Verdünnung mit Waſſer zerſetzte, auch das noch aufgelöſt gebliebene Spießglanzoxyd durch Ammoniak abſchied. Sehr auffallend muß es ſeyn, daß er in einem zweiten Verſuche, um etwa den in Schwefelſäure verwandelten und ihm daher entgangenen Schwefel zu beſtimmen, wo er in einer Retorte mit einer großen Quantität Salpeterſalzſäure das Erz kochte, in dem Rückſtande doch nur Schwefel und Spießglanzoxyd, aber keine Spur von ſchwefelſaurem Bleioxyd fand (indem nach wiederholter Ausziehung durch Salzſäure bloß reiner Schwefel zurückgeblieben ſeyn ſoll). Dieſer Verſuch giebt einen neuen Beweis von der großen Auflöslichkeit des ſchwefelſauren Bleis in Salpeterſäure, indem in der ſalpeterſauren Auflöſung ſich viel Schwefelſäure und zugleich alles Blei befand. In der Analyſe verſchiedener Arten von Spießglanzbleiſchwefelerzen vom Harze befolgte Du Menil in der Hauptſache denſelben Gang. Hiebei zeigte ſich gleichfalls keine Bildung von ſchwefelſaurem Blei bei Digeſtion mit verdünnter Salpeterſäure, vielmehr wurde der Schwefel in Subſtanz abgeſchieden, in dem unaufge=

löſten Rückſtande zeigte ſich aber ſtets eine bedeutende Menge von Bleioxyd, von welchem angenommen werden muß, daß es mit der gebildeten antimonigen Säure eine Art von Salz bildete. Das Verhältniß, in welchem Du Menil den bis zum anfangenden Glühen erhitzten Niederſchlag von Spießglanzoxydhydrat, der durch Verdünnung der ſalzſ. Auflöſung mit vielem Waſſer erhalten wurde, zu Spießglanz-Metall berechnete, nehmlich:

29,03 : 24,49

gleich dem Verhältniſſe

100 : 84

iſt offenbar nach allen obigen Verſuchen viel zu hoch angenommen (Schw. J. N. R. III. S. 241).

b) Antimonblende. Rothſpießglanzerz.

Außer dem eigentlichen Schwefelſpießglanzerz ſcheint auch ein Oxyſulphuret des Antimons in der Natur vorzukommen, nehmlich das Rothſpießglanzerz. Klaproth zerlegte daſſelbe, beſtimmte aber ſeine Miſchung mehr nach gewiſſen Vorausſetzungen, als daß er die Beſtandtheile einzeln darlegte. Er ſchied nehmlich nur das Spießglanzoxyd aus der ſalzſauren Auflöſung durch Eiſen metalliſch ab, und berechnete nun den Sauerſtoffgehalt deſſelben, indem er es als kaſtanienbraunes Oxyd in demſelben enthalten annahm, nach dem von Thenard für daſſelbe angegegebenen Miſchungsverhältniſſe. Aber bekanntlich exiſtirt ein ſolches kaſtanienbraunes Oxyd, das 16 Sauerſtoff auf 100 Metall enthält, gar nicht. Als Klaproth 60 Gran dieſes Erzes in einer Retorte, welche mit dem Queckſilberapparate communicirte, bis zum Rothglühen erhitzte, giengen nur ¾ Kubikzoll kohlenſaures (?) Gas über,

am Boden der Retorte fand ſich der gröſste Theil des Erzes gefloſſen, und in feinſtrahliges Grauſpieſsglanzerz umgeändert, die ganze innere Fläche der Retorte aber und ein Theil des Halſes war mit einem hyacinthrothen durchſichtigen Spieſsglanzglaſe wie mit einer Glaſur überzogen. Da nun das Spieſsglanzglas wirklich einen Antheil Oxyd enthält, ſo ſieht man hieraus, daſs das Rothſpieſsglanzerz aus Schwefelſpieſsglanz (der zurückgebliebene Antheil) und aus Oxyd, das ſich mit einem Antheile Schwefelſpieſsglanz verflüchtigt hatte, zuſammengeſetzt iſt. Berzelius giebt vermuthungsweiſe die Formel:

$$\ddot{S}b + 2\,SbS^3,$$

die nur durch eine neue Analyſe, in welcher der Schwefelgehalt genau ausgemittelt wird, ihre Beſtätigung erhalten wird. Alles Metall zugleich als oxidirt und geſchwefelt anzunehmen, iſt gegen alle Analogie.

356. Natürliche Spieſsglanzoxyde.

Eine ganz genaue Analyſe ſowohl des Weiſsſpieſsglanzerzes als des Spieſsglanzockers fehlt noch. Von dem erſtern iſt es wegen der Aehnlichkeit ſeines Verhaltens mit dem Spieſsglanzoxyde nach Klaproth's Verſuchen *) indeſſen höchſt wahrſcheinlich, daſs es einerlei mit dieſem iſt — und gewiſs, daſs es kein ſalzſaures Spieſsglanzoxyd iſt; letzteres hält Berz. vermuthungsweiſe wegen der Aehnlichkeit in der gelben Farbe für Antimonſäure.

357. Legirungen des Spieſsglanzes. Lettern- oder Schriftmetall.

Das Spieſsglanz kömmt in künſtlichen Legirungen vorzüglich mit Blei, und wohl auch mit Kupfer oder

*) Beiträge III. 183.

Meſſing verſetzt vor. So wird das Schriftmetall aus 20 Theilen Spießglanz und 80 Theilen Blei verfertigt, zu größerer Härte wird auch wohl ein Theil Kupfer oder Meſſing auf einen Theil Spießglanz und 4 Theile Blei genommen. Im allgemeinen kann man alle Legirungen, in welche Antimon als Beſtandtheil eingeht, mit Salpeterſäure behandeln, und zwar in der Hitze, weil ſich in der Kälte etwas von dem Antimonoxyd auflöſt. Dadurch erhält man nun das Antimonoxyd unaufgelöſt im Rückſtande, das Blei, Kupfer, Zink löſen ſich dagegen in Salpeterſäure auf. Doch bleibt wohl ein Antheil Bleioxyd mit dem Antimonoxyd oder der antimonigen Säure, die ſich unter dieſen Umſtänden bilden konnte, verbunden zurück. Man muß alſo dieſen Rückſtand in Salzſäure auflöſen, und durch Abrauchen das Blei als ſalzſaures Blei abſcheiden. Vom Zinne läßt ſich das Antimon durch Salzſäure trennen, welche erſteres auflöſt, und letzteres als einen ſchwarzen Bodenſatz unaufgelöſt zurückläßt. Einen etwaigen Antheil von Antimon, der mit von der Salzſäure aufgelöſt worden ſeyn ſollte, ſchlägt man durch Zinn nieder. Die Trennung vom Arſenik ſ. dieſes Metall.

XII. Arſenik.

358. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Hell bleigrau, ſtark glänzend, von blättrigem Gefüge, nicht ſehr hart, ſehr ſpröde, von 8,31 ſpecif. Gewichte, verdampft bei 180° ohne zuvor zu ſchmelzen, und legt ſich beim Abkühlen an die Wandungen der Gefäße (Glasretorten) in metalliſch glänzenden dunkel bleigrauen Blättchen an.

Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgeſetzt, überzieht es ſich allmählig mit einer ſchwarzen Rinde,

und zerfällt endlich (doch bemerkt man dieß nicht bei allem Arſenik, vielleicht wegen fremdartiger Beimiſchungen *) zu einem ſchwarzen Pulver. In der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, bildet es weiße Dämpfe von knoblauchartigem Geruch, die ſich an kalte Körper als ein weißer Beſchlag anlegen.

Es verbindet ſich in 3 verſchiedenen Verhältniſſen mit dem Sauerſtoff, von welchen zwei ſehr conſtant ſind, und bildet dadurch:

1) ein Suboxyd — jenes ſchwarze Pulver, von welchem oben die Rede war, das bei Behandlung mit erwärmter Salzſäure in Metall und arſenige Säure zerfällt; man erhält es auch bei der Bereitung des Arſeniks, wobei das ſich zuerſt Sublimirende Suboxyd iſt, welches in dünnen Schichten im Durchſehen bräunlich iſt.

2) ein Oxyd, oder eine unvollkommene Säure, den bekannten weißen Arſenik oder die arſenige Säure (Arsenicum album, A. arsenicosum), weiß, entweder pulverig, oder glasartig, ſpröde und von muſchlichem Bruche, anfangs durchſichtig, an der Luft allmählig undurchſichtig und auf der Oberfläche matt werdend, auch wohl in Nadeln, Octaedern und Tetraedern kryſtalliſirt, der pulverige von 3,76, der glaſige von 5,0 ſpecif. Gewichte, verflüchtigt ſich bei niedrigerer Temperatur als das Metall als weißer Dampf ohne

---

*) Doch bemerkt Berzelius, der einmal aus gediegenem Arſenik dieſes Pulver erhalten hatte, daß es ihm nie wieder gelungen ſey, ohngeachtet er metalliſches Arſenik aus weißem Arſenik auf verſchiedene Weiſe reducirt hatte (Schw. XXIII. S. 180).

Knoblauchgeruch *), ſchmeckt herb und ſcharf metalliſch, hintennach ſüßlich;

3) eine vollkommene Säure, die Arſenikſäure, A. arsenicicum), durch Behandlung von 8 Theilen arſeniger Säure mit 2 Theilen Salzſäure von 1,2 ſpec. Gewichte, welcher man 24 Theile Salpeterſäure von 1,25 in kleinen Portionen zuſetzt, in der Wärme und Deſtillation bis zur Syrups=Conſiſtenz, und längere Zeit fortgeſetztes Ausglühen im Platintiegel, weiß, feſt, nach dem Schmelzen durchſichtig und glasähnlich, meiſtens eine undurchſichtige pulverige Maſſe darſtellend, von 3,391 ſpecif. Gewicht, ſchmilzt bei ſchwacher Glühhitze, verflüchtigt ſich auf Platinblech vor dem Löthrohre, ſchmeckt nach einigem Verweilen im Munde ſehr cauſtiſch und ſauer.

Liquide arſenige Säure, Verbindungen derſelben mit Säuren und Baſen (arſenigſaure Salze) und Verhalten gegen Reagentien.

Die arſenige Säure löſt ſich nach Klaproth in 13, nach Bucholz in 12,25, nach Bergmann in 15, nach Vogel in 16 kochenden Waſſers auf, nach dem Erkalten iſt ſo viel arſenige Säure in kleinen, waſſerfreien Kry=

---

*) Gmelin Handb. d. Chemie. 2te Aufl. S. 581. ſchreibt ihm beim Verdampfen einen Knoblauchgeruch zu — aber bekanntlich verbreitet er dieſen nur, wenn er von Körpern verdampft, die ihn desoxydiren und in Metall verwandeln, nicht aber, wenn er von Körpern verdampft, die ihn nicht zu reduciren im Stande ſind, z. B. von einem Platin= oder Silberblech, ſo daß ich vermuthe, der Knoblauchgeruch entwickle ſich erſt in dem Augenblicke, in welchem das Arſenikmetall ſich beim Verdampfen wieder oxydirt, ohngefähr wie der Phosphor. Sollte dieſer Geruch nicht elektriſcher Natur ſeyn?

ſtallen oder in Pulver (bei ſchnellerm Abkühlen) niedergefallen, daß 1 arſ. Säure nach Klaproth in 33, nach Bucholz bei 7° in 20, bei 16° in 15 Waſſer gelöſt bleibt, beim Zuſammenreiben der arſenigen Säure mit kaltem Waſſer erfolgt die Auflöſung wegen der entgegenwirkenden Cohäſion höchſt langſam, ſo daß nach Wochen 1 arſenige Säure nach Bucholz in 50, nach Bergmann in 80, nach Klaproth gar nur in 400 Theilen Waſſer gelöſt erſcheint.

Fiſcher *), der über dieſen Gegenſtand viele Verſuche anſtellte, glaubte entdeckt zu haben, daß der weiße Arſenik als ſolcher ſich gar nicht im Waſſer auflöſe, daß er vielmehr bei ſeiner Auflöſung ſeine Natur verändere, ſich erſt in arſenige Säure verwandle, indem er ſich auf einen höheren Grad oxydire, was bei einer Temperatur von 40—80° R. auf Koſten des Waſſers geſchehe, weßwegen in dieſem Falle eine vollſtändige Auflöſung bewerkſtelligt werden könne, bei gewöhnlicher Temperatur aber (15—20° R.) nur auf Unkoſten eines andern Theils des weißen Arſeniks, der eben dadurch ſeine Natur verändere, und eine graugelbe Farbe annehme, und als unauflöslicher Rückſtand bleibe, wie viel Waſſer man auch anwende. Beim Abrauchen der Auflöſung ſoll die in der Auflöſung enthaltene und gleichſam neu gebildete arſenige Säure durch Wiederabgeben ihres Sauerſtoffs wieder in den Zuſtand des gewöhnlichen weißen Arſeniks zurücktreten. Indeſſen fand ich durch meine eigenen Verſuche **) dieſe Behauptung Fiſchers nicht beſtätigt, indem es mir gelang, auch bei gewöhnlicher Temperatur weißen Arſenik bis auf die

*) Schw. XII. 155.

**) Vergl. auch Philipp's in Thoms. Annals 8. 152.

letzte Spur aufzulöſen, wobei die beſonders abgegoſſenen Auflöſungen ſich in ihren Reactionen durchaus gleichförmig verhielten, auch konnte ich bei Auflöſung einer großen Quantität weißen Arſeniks in Waſſer in einer Hitze von 60°, wobei die Retorte mit dem pnevmatiſchen Apparate in Verbindung geſetzt wurde, keine Spur von Waſſerſtoffgasentwickelung bemerken. Fiſcher hat indeſſen neuerlich zur Beſtätigung ſeiner Anſicht meinen Verſuchen andere entgegengeſetzt, und bezweifelt die von mir behauptete gänzliche Auflöſung des weißen Arſeniks bei gewöhnlicher Temperatur im Waſſer, weil nach mehrtägiger Einwirkung von 16000 Theilen Waſſer auf einen Theil weißer Arſenik unter fleißigem Schütteln $\frac{1}{3}$, und ſelbſt von 100000 Theilen Waſſer $\frac{1}{4}$ unaufgelöſt blieb, ein Umſtand, der allerdings für den weißen Arſenik ſehr karakteriſtiſch und ſchwer zu erklären iſt. Die vollkommene Auflöſung des weißen Arſeniks in verhältnißmäßig wenigem Waſſer in der Siedhitze ohne Entwickelung von Waſſerſtoffgas ſucht er auf eine etwas gezwungene Weiſe mit ſeiner Anſicht dadurch in Uebereinſtimmung zu bringen, daß er annimmt, der Sauerſtoff des Waſſers wirke hiebei anziehend auf den weißen Arſenik, ohne eigentlich den Waſſerſtoff zu verlaſſen, ſo daß nur das Band zwiſchen den beiden Beſtandtheilen des Waſſers gleichſam lockerer geworden ſey. Ich bemerke hier nur noch, daß, wenn Fiſchers Erklärung die richtige wäre, die Mengen, welche bei Anwendung verſchiedener Quantitäten weißen Arſeniks unaufgelöſt bleiben, mit dieſen in einem gewiſſen geſetzmäßigen Verhältniſſe ſtehen müßten, was ich indeſſen in meinen Verſuchen nicht gefunden habe (Schw. N. R. IX. 361.). Uebrigens beſtimmte F. durch ſeine Verſuche die Auflöslichkeit des weißen Arſeniks für verſchiedene Grade der Temperatur folgendermaßen: in der Sied-

hitze 1 in 12,343, in einer Temp. von 40—50° R. 1 zu 22 bis 23, in mittlerer Temperatur von 15—20° R. 1 zu 50, in einer Temperatur von 6—8° 1 zu 66,6.

Die Auflöſung des weißen Arſeniks iſt waſſerhell, röthet ſehr ſchwach Lackmustinctur:

1) Hydrothionſäure theilt ihr eine citronengelbe Farbe mit, auch noch bemerklich bis zu 100000facher Verdünnung, aber ohne alle Trübung, durch den Zuſatz einer ſtärkeren Säure, namentlich auch der Weinſteinſäure (in der Hahnemanniſchen Weinprobe), wird dagegen ein flockiger citronengelber Niederſchlag, Schwefelarſenik, bewirkt, der auch bei 120000facher Verdünnung nach einiger Zeit noch bemerklich wird.

2) Kalkwaſſer bewirkt einen weißen Niederſchlag von arſenig-ſaurem Kalke, und trübt die Auflöſung eben noch bei 3000facher Verdünnung.

3) Die Auflöſung des Kupferoxyds in Ammoniak ſchlägt ſie in gelblich-grünen, faſt apfelgrünen Flocken (arſenigſaures Kupferoxyd) nieder, und bewirkt noch eine ſchwache grünliche Färbung bei 100000facher Verdünnung. Salmiak hindert die Bildung des Niederſchlags (daher auch aus einer Abkochung der Magenhäute der Arſenik dadurch nicht niedergeſchlagen wird), eben ſo überſchüſſiges Ammoniak. Gerbeſtoffhaltige Flüſſigkeiten, wie Galläpfel-Aufguß, China-Aufguß, ſelbſt Thee-Aufguß hindern den Niederſchlag, indem ſie ihn mit hyacinthrother Farbe in Auflöſung halten.

4) Eine einfache galvaniſche Kette ſtellt das Arſenik am negativen Polardrathe und ſelbſt an den Wandungen der Glasröhre als ſchwarzen Ueberzug metalliſch dar, noch ſchneller geſchieht dieſe Reduction durch eine Voltaiſche Säule; $\frac{1}{80}$ Gran weißer Arſenik wird noch

durch einen ſchwärzlichen Ueberzug des Golddraths und den Knoblauchgeruch, welchen derſelbe beim Glühen verbreitet, bemerklich (Fiſcher, Rohloff *).

5) Die zuletzt roth bleibende Auflöſung des mineraliſchen Chamäleons wird durch eine auch 100000fach verdünnte Auflöſung des weißen Arſeniks ins Gelbe umgeändert.

Mit Säuren vereinigt ſich der weiße Arſenik zu Arſenikoxydſalzen. In den Mineralſäuren iſt der weiße Arſenik faſt bloß in der Hitze auflöslich, und fällt in der Kälte faſt gänzlich daraus nieder; nur die Salzſäure zeigt eine größere Verwandtſchaft zum weißen Arſenik, und löſt ihn beſonders im concentr. Zuſtande in großer Menge auf; auch einige Pflanzenſäuren behalten ihn auch in der Kälte in größerer Menge aufgelöſt. Die Arſenikſalze werden

1) durch Hydrothionſäure citronengelb, flockig gefällt;

2) durch Zink metalliſch als ſchwarzes Pulver;

3) durch die einfache galvaniſche Kette aus Zink und Golddrath ſehr bald als ſchwarzer Ueberzug an letzterem.

4) Kupferammoniakauflöſung giebt keinen gelbgrünen Niederſchlag damit, ſondern einen bloßen Niederſchlag von blauem Kupferhydrat.

Mit ſalzfähigen Grundlagen giebt die arſenige Säure die arſenigſauren Salze. Für ſich erhitzt entwickeln ſie entweder arſenige Säure, oder auch mit

---

*) Schw. Journ. VII. 412. Koppe's Jahrbücher der Staatsarzneikunde. 5ter Theil. Jahrgang 1812. Fiſcher über die chemiſchen Reagentien. S. 120.

Hinterlaſſung eines arſenikſauren Salzes metalliſches Arſenik; mit Kohlenpulver erhitzt geben ſie ein Sublimat von metalliſchem Arſenik. Mit einer ungefärbten Baſe ſind ſie farblos.

Die Auflöſung der arſenigſauren Alkalien wird gefällt:

1) durch Kalkwaſſer weiß, als arſenigſaurer Kalk, bis zu 2000facher Verdünnung;

2) durch Barytwaſſer gleichfalls weiß, als arſenigſaurer Baryt;

3) durch ſchwefelſaures Kupfer gelblichgrün, als arſenigſaures Kupferoxyd, bis zur 10000fachen Verdünnung;

4) durch ſalpeterſaures Silberoxyd operment gelb, als arſenigſaures Silberoxyd, bis zu 50000facher Verdünnung, der Niederſchlag wird an der Luft und beim Trocknen braun, löſt ſich im Ammoniak mit gelber Farbe und in Säuren leicht auf; enthält die Auflöſung auch nur $\frac{1}{100000}$ ja nur $\frac{1}{120000}$ (nach Rohloff ſogar, wenn die Auflöſung nur $\frac{1}{400000}$? weißen Arſenik enthält, und man vor dem Zuſatze eines Tropfens des ſalpeterſ. Silbers erſt einen Tropfen Ammoniak hinzumiſcht) des arſenigſauren Salzes, ſo entſteht wenigſtens ein bläuliches Opaliſiren der Flüſſigkeit — wenn eine Flüſſigkeit bloße arſenige Säure enthält, ſo kann man dieſelbe durch das ſalpeterſ. Silber erkennen, wenn man zugleich mit einem Glasſtabe einen Tropfen Ammoniak hinzuſetzt, wodurch arſenigſ. Ammoniak erzeugt wird *), das durch doppelte Wahlverwandtſchaft wirkt.

---

*) Schw. Journ. XII. 195. XIII. 110. Auch Rohloff über die Brauchbarkeit des ſalpeterſ. Silbers zur Entdeckung des Arſeniks bei Vergiftungen, im Taſchenbuch für Scheidekünſtler für 1815. S. 101. Vgl. auch Koppe's Jahrbuch der Staatsarzneikunde VIII. 368.

5) Hydrothionſäure bringt keine Veränderung darin hervor — doch erfolgt die citronengelbe Färbung augenblicklich beim Zuſatze einer ſtärkern Säure.

6) Blauſaures Eiſenkali und Galläpfeltinctur bringen keine Veränderung darin hervor.

Liquide Arſenikſäure, Verbindungen derſelben mit Baſen und Verhalten gegen Reagentien.

Die Arſenikſäure zerfließt langſam an der Luft; ſie löſt ſich langſam in ihrem 6fachen Gewichte kalten Waſſers auf, ſchneller in heißem. Die Auflöſung iſt farblos, und röthet ſtark das Lackmuspapier. Beim Abdampfen erhält man eine ſyrupartige und endlich eine terpentinartige Materie, aus der ſich kleine Kryſtalle von Arſenikſäure abſetzen.

Sie wird gefällt:

1) durch Kalkwaſſer weiß, als arſenikſaurer Kalk, bis zur 6000fachen Verdünnung;

2) durch Barytwaſſer weiß, als arſenikſaurer Baryt;

3) Hydrothionſäure im gasförmigen Zuſtande durch liquide Arſenikſäure geleitet bringt einen ſehr reichlichen oraniengelben Niederſchlag hervor, wie mich eine Reihe abſichtlich neu angeſtellter Verſuche belehrt hat — zu deren Behuf die Arſenikſäure mit der größten Sorgfalt bereitet worden war. Man muß hiebei ein anderes Verhältniß des Schwefels als im gewöhnlichen Operment annehmen, der auch durch Niederſchlagung der arſenigen Säure durch Schwefelwaſſerſtoff bereitet, mehr citronengelb erſcheint, was aber in gewiſſer Hinſicht als eine Anomalie erſcheint, da ſonſt die niedrigere Schwefelungsſtufe nach der rothen Seite hin gefärbt iſt. Hat man Schwefelwaſſerſtoff ſo lange durchſtreichen laſſen, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, ſo zeigt die

rückſtändige Auflöſung noch die Reactionen der arſenigen Säure, ob vielleicht auch die mit der größten Sorgfalt bereitete vollkommene Arſenikſäure doch immer nur eine arſenige Arſenikſäure iſt.

4) Auch die hydrothionſauren Alkalien ſind ohne Wirkung auf dieſelbe, ſo wie

5) das blauſaure Eiſenkali;

6) Galläpfeltinktur bringt einen gelblichen Niederſchlag hervor, bis zur 200fachen Verdünnung.

In den wäſſerigen Säuren iſt die Arſenikſäure auflöslich — das Kalk- und Barytwaſſer bringen in dieſen Auflöſungen nur dann einen Niederſchlag hervor, wenn die fremde Säure auch für ſich allein einen ſolchen bewirkt hätte.

Mit den ſalzfähigen Grundlagen bildet die Arſenikſäure eigenthümliche arſenikſaure Salze (Arseniates). Wenn gleich die Arſenikſäure eine ſtärkere Affinität zu den Baſen hat wie die arſenige Säure, auch jene vollſtändiger neutraliſirt, ſo reagiren doch die einfach arſenikſauren Alkalien alkaliſch, die doppelt ſauren dagegen ſauer. Neutraliſirt man ein wäſſeriges Alkali genau mit Arſenikſäure, ſo liefert es durch Kryſtalliſation alkaliſch reagirendes einfaches Salz, und es bleibt ſauer reagirendes doppelt ſaures gelöſt. Sie halten größtentheils eine ſtarke Glühhitze aus, ohne zerſetzt zu werden, mit Kohlen geglüht liefern ſie metalliſches Arſenik, das ſich im Gewölbe und Halſe der Retorte in ſilberglänzenden Blättchen anlegt. Die Auflöſung der arſenikſauren Alkalien wird gefällt:

1) durch ſalpeterſaures Silberoxyd mit ziegelrother, bei großer Concentration mit rothbrauner Farbe, als arſenikſaures Silberoxyd, bis zu 10000facher Verdünnung. Ueberſchüſſiges Ammoniak löſt den Niederſchlag auf;

2) mit den Eiſenoxydſalzen weiß, bis zu 20000fa=cher Verdünnung — arſenikſaures Eiſenoxyd, das im Ammoniak und in ſtärkeren Säuren auflöslich iſt;

3) mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul gelblich-weiß, bis zu 10000facher Verdünnung;

4) Hydrothionſäure, hydrothionſaure Alkalien, blauſaures Eiſenkali und Galläpfeltinctur ſind ohne Wirkung darauf *).

359. Quantitative Beſtimmung.

Man hat nur zwei Mittel, die Menge des Arſeniks in einer Verbindung zu beſtimmen, wovon jedoch nur das zweite zu einem ganz genauen Reſultate führt:

a) Iſt das Arſenik in metalliſchem Zuſtande in einer Verbindung vorhanden, ſo röſtet man dieſelbe bei dem Zutritte der freien Luft eine hinlängliche Zeit, bis keine nach Knoblauch riechende Dämpfe mehr entweichen. Aus gewiſſen Verbindungen kann man auf dieſe Weiſe das Arſenik vollſtändig abſcheiden, aber manche Metalle, wie Nickel, Kobalt, ſelbſt Eiſen halten, das Arſenik ſo hartnäckig zurück, daß man auf dieſe Weiſe ſeinen Zweck nicht vollſtändig erreicht. Auch muß man in dieſem Falle, wenn andere flüchtige Körper, wie Schwefel, mit verjagt werden, dieſe für ſich beſtimmen können. Findet ſich das Arſenik als Säure in einer Verbindung, ſo muß man mit Kohle glühen, und noch Boraxſäure hinzuſetzen, um die Abtrennung von der Baſe, mit welcher die Arſenikſäure verbunden iſt, zu befördern.

---

*) Ich habe das Verhalten gegen Reagentien und die ſonſtigen Eigenſchaften bei der arſenigen und Arſenikſäure etwas vollſtändiger angegeben, um ſich darnach bei Unterſuchung einer Arſenikvergiftung richten zu können, ſ. auch noch den Anhang.

b) Sicherer und genauer iſt die Verwandlung des Arſeniks in vollkommne Arſenikſäure, und die Berechnung des Metalls aus dieſer. Man bedient ſich hiezu einer ſtärkern Salpeterſäure von 1250—1300 ſpec. Gew. *). Das Waſſer liefert ein Mittel, um zu entdecken, ob alles Arſenik in vollkommne Arſenikſäure verwandelt und nicht etwa noch ein Antheil arſeniger Säure vorhanden iſt, indem dieſe bei Verdünnung der in ihrem concentrirten Zuſtande klaren ſauren Auflöſung durch Waſſer als weißes feinkörniges Pulver niederfällt **). Die arſenikſaure Auflöſung wird dann durch eſſigſaures oder ſalpeterſaures Blei gefällt. Hiebei iſt zu beachten:

1) daß das arſenikſaure Blei in Salpeterſäure auflöslich iſt, alſo kein Ueberſchuß von Säure vorhanden ſeyn darf, den man vielmehr durch Abrauchen entfernen muß;

2) daß wenn man den erſten Niederſchlag geſondert hat, die rückſtändige Flüſſigkeit mit der gehörigen Menge Bleiſolution zur Trockne abgeraucht und in Waſſer wieder aufgelöſt werden muß, wobei man noch den in der Flüſſigkeit aufgelöſt gebliebenen Antheil arſenikſ. Bleioxyd erhält.

Man kann ſich des ſalpeterſ. oder eſſigſ. Bleis bedienen, doch iſt bei letzterm die Vorſicht zu beobachten, daß ſeine Auflöſung ſo weit mit Waſſer verdünnt ſey, daß ſie durch einen ferneren Zuſatz nicht weiter getrübt werde. In dieſem Falle iſt auch eine Zerſetzung

*) Klaproth fand bei Zerlegung des Realgars eine Säure von 1225 ſtark genug.

**) vergl. Klaproths Beiträge. V. 237.

durch die Kohlenſäure der Atmosphäre, die ohnedem nur langſam erfolgt, nicht zu befürchten.

Das erhaltene arſenikſaure Bleioxyd muß ſcharf geglüht werden.

100 = 34,06 Arſenikſäure *).
= 22,24 Metall.
Und 100 Arſenikſäure = 65,30 Metall
— arſeniger Säure = 75,82 — (vergl. übrigens 329 den Artikel: arſenikſ. Eiſen).

Eine andere Methode, wo vielleicht das Blei mit andern in der Auflöſung befindlichen Körpern einen Niederſchlag bilden könnte, wäre durch Kalkwaſſer niederzuſchlagen.

100 des geglühten arſenikſauren Kalks = 66,93 Arſenikſäure.

Wollte man das Barytwaſſer anwenden, ſo wären für 100 des geglühten arſenikſauren Baryts 42,95 Säure in Rechnung zu bringen.

Daß der Schwefelwaſſerſtoff zur Fällung der Arſenikſäure nicht anwendbar iſt, ergiebt ſich aus dem obigen.

360. Natürliche Verbindungen des Arſeniks. Gediegener Arſenik. Schwefel-Arſenik. Zerlegung deſſelben.

Das Arſenik kömmt in der Natur nicht ſelten

*) Klaproth ſtellte bei Unterſuchung des Pharmakoliths einen directen Verſuch über die Zuſammenſetzung des arſenikſauren Bleis an, und erhielt aus 100 trockner Arſenikſäure 297 Theile arſenikſ. Blei, was auf 100 Theile 33,6 Arſenikſäure giebt, ein mit dem obigen ſehr nahe übereinſtimmendes Verhältniß.

gediegen vor. John *) will darin Antimon gefunden haben, von welchem das Arſenik durch bloße Sublimation abgeſchieden wurde (?).

Am häufigſten iſt die Verbindung des Arſeniks mit Schwefel, und zwar kömmt es auch in der Natur auf zwei Stufen der Schwefelung vor, als rothes Arſenik (Realgar), und als gelbes Arſenik (Auripigment, Operment). Klaproth zerlegte beide durch Verwandlung des Arſeniks und Schwefels, vermittelſt Abziehens einer Salpeterſäure von 1225 (auf 100 Gran 900 Gran, indem er das übergegangene ſaure Deſtillat nochmals zurückgoß und 300 Gran neue Säure hinzufügte), in ihre reſpectiven Säuren, und Niederſchlagung aus der mit Waſſer verdünnten Auflöſung erſt der Schwefelſäure durch eſſigſauren Baryt zu Schwerſpath, und dann der Arſenikſäure zu arſenikſaurem Blei, wornach dann die Radicale beſtimmt wurden. Das Reſultat ſeiner Analyſe giebt das erſte als ein Sulphuretum = $As\ S^2$ das zweite als ein Sesquisulphuretum $As\ S^3$ zu erkennen.

361. Natürliches Arſenikoxyd, Arſenikblüthe. Arſenikſaure Salze, Pharmakolith, und Pikro-Pharmakolith.

Die Natur des erſtern iſt nach den ſo karakteriſtiſchen Verhältniſſen der arſenigen Säure leicht zu beſtimmen.

Von Verbindungen der Arſenikſäure mit Baſen hat man außer den bereits oben angeführten mit Kupfer, Blei, Eiſen auch Verbindungen deſſelben mit Kalk, den ſogenannten Pharmakolith, und mit Kalk und Talkerde den ſogenannten Pikro-Pharmakolith angetroffen.

---

*) Chemiſche Unterſuchungen I, 288.

Die Zerlegung des erſteren geſchah von Klaproth*) durch Auflöſung in Salpeterſäure, Abdampfen, und Niederſchlagung durch eſſigſ. Blei, wodurch die Arſenikſäure beſtimmt wurde. Der Kalk wurde hierauf, nachdem durch Salzſäure und Abdampfen das überſchüſſig zugeſetzte Blei als ſalzſaures Blei fortgeſchafft worden war, durch Schwefelſäure als Gyps ausgeſchieden. Gelindes Glühen im Porzellantiegel gab den Gehalt an Kryſtalliſationswaſſer. Der Gehalt an Arſenikſäure würde ſich auch durch Glühen des Pharmocoliths mit Kohle und Boraxſäure in verſchloſſenen Gefäßen beſtimmen laſſen, wobei ſich metalliſches Arſenik ſublimiren würde.

Die Zerlegung des Pikro-Pharmakoliths, welcher zum gewöhnlichen Pharmakolith ſich gleichſam verhält, wie Bitterkalk zum kohlenſauren Kalk, indem er eine Verbindung von Kalk und Talkerde mit der Phosphorſäure iſt, durch Stromeyer geſchah im Weſentlichen auf dieſelbe Art. Um die Arſenikſäure zum Behuf der Beſtimmung der übrigen Beſtandtheile fortzuſchaffen, ſchlug Str. dieſelbe aus einer Auflöſung des Minerals in Salpeterſäure nach vorheriger Verjagung der überſchüſſigen Salpeterſäure durch Verdunſten und Wiederverdünnung mit Waſſer durch Schwefelwaſſerſtoff als Operment nieder. Wenn ich gleich bei der Analyſe des gewöhnlichen Pharmakoliths gleichfalls durch den geſchwefelten Waſſerſtoff einen ſehr reichlichen Niederſchlag in der ſo viel möglich von überſchüſſiger Säure befreiten ſalpeterſ. Auflöſung deſſelben erhielt, ſo zeigten mir doch weitere Verſuche, daß nicht alle Arſenikſäure auf dieſem Wege abgetrennt werden konnte. Eine auffallende Verſchiedenheit in der Farbe zeigte der auf dieſe Weiſe erhal-

*) Beiträge III. 277.

tene Niederſchlag von demjenigen, welchen ich beim Durchſtreichen des Schwefelwaſſerſtoffs durch reine Arſenikſäure erhielt. Während dieſer eine ſehr lebhafte citronengelbe Farbe hatte, zeigte dieſer dagegen nur eine blaßgelbe.

362. Legirungen des Arſeniks mit andern Metallen. Trennung vom Blei, Zinn, Antimon, Zink und Cadmium.

Schon oben iſt die Methode der Trennung des Arſeniks von verſchiedenen Metallen, namentlich vom Silber, Kupfer, Eiſen angegeben worden. Vom Zink und Cadmium ließe ſich zwar das Arſenik leicht durch Salzſäure oder verdünnte Schwefelſäure trennen, in welchen jene beiden Metalle ſich auflöſen, während das Arſenikmetall unaufgelöſt bleibt, aber die Analyſe würde darum nicht genau ausfallen können, weil ein Theil des Arſeniks mit dem ſich entbindenden Waſſerſtoff als arſenikhaltiges Waſſerſtoffgas entweichen würde. Daher iſt auch hier die Methode der Behandlung der Legirung mit hinlänglich ſtarker Salpeterſäure, um das Arſenik in Arnikſäure zu verwandeln, vorzuziehen. Die Auflöſung wird dann abgeraucht, um die überſchüſſige Säure zu verflüchtigen, dann wieder mit Waſſer verdünnt und die Arſenikſäure durch eſſigſaures Blei als arſenikſ. Blei niedergeſchlagen. Daſſelbe Verfahren dient, um das Arſenik vom Antimon und Zinn zu trennen, nur daß dieſe beiden Metalle als unauflösliche Oxyde im Rückſtande bleiben, von welchem die Arſenikſäure durch Filtriren getrennt wird, da indeſſen das Zinnoxyd die Arſenikſäure zum Theil zurückhalten könnte, ſo müßte der Rückſtand noch mit kohlenſ. Kali ausgekocht werden. In dieſem Falle iſt die Anwendung der Hitze um ſo nothwendiger, da das Antimonoxyd in der Kälte in Salpeterſäure nicht

ganz unauflöslich iſt. Iſt Blei von Arſenik zu trennen, ſo würde die Methode am angemeſſenſten ſeyn, die Legirung durch Behandlung mit Salpeterſäure erſt in arſenikſaures Blei zu verwandeln, und dann durch Kochen mit ſchwefelſ. Natron in ſchwefelſ. Blei und arſenikſaures Natron zu zerlegen, welches letztere dann durch eſſigſ. Blei weiter zerlegt werden müßte. Vom Cadmium könnte die Trennung durch Verwandlung des Cadmiums in Oxyd, des Arſeniks in Arſenikſäure durch Salpeterſalzſäure, in welcher ſich beide zugleich auflöſen werden, und Niederſchlagung des Cadmiums durch Schwefelwaſſerſtoff geſchehen. Zur Verwandlung des Arſeniks in Arſenikſäure könnte auch in allen dieſen Fällen die Verpuffung der Legirung mit Salpeter zu Hülfe genommen werden.

Anhang.

363. Ueber die chemiſche Ausmittlung des Arſeniks bei Vegiftungen. Ausmittlung des Arſeniks im Schwefel und Schwefelſpießglanz.

Ueber keinen Theil der Toxicologie hat man ſo viel geſchrieben, als über Arſenik und Arſenikvergiftung. Für unſern gegenwärtigen Zweck iſt es genügend, das bewährteſte, wie eigene Verſuche es mich gelehrt haben, in Betreff der chemiſchen Ausmittlung der Arſenikvergiftung hier noch anhangsweiſe hinzuzufügen. Wo die Krankheitszufälle, die dem Tode vorangegangen ſind, und andere Umſtände eine Vergiftung und namentlich eine Vergiftung durch ein ſogenanntes ätzendes Mineralgift vermuthen laſſen, muß man ſein vorzügliches Augenmerk auf den weißen Arſenik, als diejenige Subſtanz, die am häufigſten zu der verruchten That miß-

braucht wird, richten. Gewöhnlich wird derſelbe in Pulverform beigebracht. Bei Unterſuchung des Magens muß man daher genau nachſehen, ob man nicht auf der innern Oberfläche deſſelben, beſonders um die Cardia oder den Pylorus und an denjenigen Stellen, welche mehr entzündet oder auch wohl ſchon brandig ſind, kleine weiße Körnchen antrifft, die man dann nach ihrem weitern Verhalten nach Anleitung deſſen, was oben von den karakteriſtiſchen Eigenſchaften des weißen Arſeniks angeführt worden, unterſucht. Den Inhalt des Magens und des Zwölffingerdarms (und zum Ueberfluſſe ſelbſt der dünnen Gedärme) leert man dann ſorgfältig aus, kratzt auch noch die innern Wandungen des Magens ab, rührt alles mit deſtillirtem Waſſer an, und ſucht durch die bekannte Operation des Schlämmens das ſchwere abzuſondern. Dadurch gelingt es einem gewöhnlich, wenn weißer Arſenik in Subſtanz beigebracht war, dieſen ziemlich rein in ſeinen weißen Körnern oder als feines Pulver zu erhalten, worauf man denſelben eben ſo wie die etwa anhängend geweſenen weißen Körner auf ſeine weitere Natur unterſucht. Die Hauptſache iſt, ſolche weiße Subſtanz mit Waſſer zu kochen und die filtrirte Auflöſung durch geſchwefelten Waſſerſtoff, Kupferammoniak, Kalkwaſſer und ſalpeterſaures Silber zu prüfen — auch die nöthigen Verſuche auf trockenem Wege anzuſtellen. Kann man den weißen Arſenik durch das Schlämmen nicht von dem übrigen Mageninhalt abtrennen, ſey es nun, daß er nicht in Pulverform beigebracht worden ſey, oder daß er ſich wegen der ſtaubartigen Feinheit und der zu ſchleimigen Conſiſtenz des Mageninhalts von dieſem nicht abtrennen laſſe, ſo kocht man das Ganze mit einer der Menge deſſelben angemeſſenen Quantität Waſſer und etwas Salpeterſäure *)

*) Schrader will auch das Pulver, das ſich auf dem Boden

(auf 24 Unzen Waſſer etwa 2 Unzen gewöhnlichen Scheidewaſſers) eine Stunde aus. Die gelb gewordene Flüſſigkeit wird dann durch ein wollenes Tuch geſeiht und mit Aetzammoniak neutraliſirt, dann nöthigenfalls ſedimentirt oder filtrirt, und die klar gemachte ſaure Flüſſigkeit mit dem geſäuerten Leberluftwaſſer ſo lange verſetzt, als eine citronengelbe Trübung erfolgt. Der ausgewaſchene Niederſchlag wird alsdann gut getrocknet, und mit gleichviel kohlenſ. Kali und halb ſo viel Kohlenpulver vorſichtig einer Sublimation in einer kleinen beſchlagenen Retorte mit angelegter Vorlage unterworfen. Statt des geſchwefelten Waſſerſtoffs kann man ſich auch des Kalkwaſſers bedienen, und den erhaltenen arſenigſ. Kalk mit $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver und der Hälfte ſeines Gewichts fein geriebener verglaster Boraxſäure einer gleichen Sublimation unterwerfen. War etwa nur $\frac{1}{4}$ Gran weißer Arſenik in der ganzen Flüſſigkeit, ſo erhält man nur einen grauen Anflug, der keinen metalliſchen Glanz zu haben ſcheint. Reibt man aber den Anflug mit einem Stückchen Papier ab, und reibt die beſchmutzte Stelle des Papiers mit einem glatten harten Körper, ſo nimmt ſie ſogleich metalliſchen Glanz an. Iſt dagegen die Menge des weißen Arſeniks größer, ſo überzieht ſich die (unten zugeſchmolzenene) Glasröhre, in welcher man am paſſendſten den Verſuch anſtellen kann, mit einem ſpiegelglänzenden Metallüberzuge. Findet man es nöthig, den Magen und die Eingeweide ſelbſt auszukochen (nament-

---

geſammelt hat, vorher durch ein Piſtill zerrieben, damit gekocht haben — es iſt aber viel zweckmäßiger, dieſes Pulver für ſich zu behandeln, indem man es bloß mit der gehörigen Menge Waſſer auskocht und nur etwas Salpeterſäure zuſetzt, um die dunklere Farbe der Auflöſung, die von anhängenden animaliſchen Theilen abhängt, aufzuhellen.

lich bei Unterſuchungen von Leichen, die ſchon einige Zeit begraben waren), ſo nimmt man auf 24 Unzen Waſſer 2 bis 4 Quentchen ätzendes Kali, und kocht mit der Hälfte Waſſer wohl zum 2tenmal aus. Zu dieſem Abſude, der gewöhnlich eine ſehr dunkle Farbe hat, wird nun, nachdem er in einer Schale wieder erhitzt worden, ſo lange bei kleinen Portionen Salpeterſäure hinzugeſetzt, bis er eine hellgelbe Farbe angenommen und das dabei befindliche Fett ſich abgeſchieden hat, die Flüſſigkeit hierauf filtrirt, durch kohlenſaures Kali beinahe geſättigt, zur Verjagung der Kohlenſäure aufgekocht, dann durch Kalkwaſſer niedergeſchlagen, und der Niederſchlag wie oben behandelt. Dieſes Verfahren iſt im Weſentlichen das zuerſt von Roſe *) vorgeſchlagene, und von Schrader **) in einigen Punkten modificirte. Roſe ſchreibt in der Siedhitze bereitetes Kalkwaſſer vor, dieß enthält aber bekanntlich weniger Kalk als das bei gewöhnlicher Temperatur bereitete. Auch will er außer den Häuten die Contenta des Magens ſelbſt auf dieſe Weiſe mit einer ſchwachen Kalilauge ausgekocht haben. Dafür hat Schr. zur Abkürzung der Operation die verdünnte Salpeterſäure empfohlen, weil dieſe den weißen Arſenik ſeinen Verſuchen zufolge faſt eben ſo gut auflöſen ſoll als eine ſchwache Kalilauge, und will das Auskochen mit letzterer bloß auf die Magenhäute eingeſchränkt wiſſen. Die Salpeterſäure iſt vorzüglich auch nothwendig, um die animaliſchen Theile (vorzüglich von der reichlichen Abſonderung des heftig gereizten Magens erzeugt), welche der Flüſſigkeit eine zu dunkle Farbe und ſchleimige Conſiſtenz geben, ſo zu verändern, daß die Auflöſung heller gelb und dünn flüſſiger wird. Zur Niederſchlagung des

*) Gehlens J. d. Ch. u. Ph. II. 665.

**) Berliner Jahrbuch der Pharmacie 16ter Jahrg. 148.

Arſeniks verdient der geſchwefelte Waſſerſtoff in den Fällen den Vorzug, wo eine ſo kleine Quantität davon vorhanden iſt, daß das Kalkwaſſer ihn nicht mehr ausſcheidet. Sonſt iſt das metalliſche Arſenik aus dem arſenigſauren Kalk durch Kohlenpulver und Boraxſäure reiner metalliſch darzuſtellen, als aus dem Schwefelarſenik, wo ſich immer ein Theil des letztern unverändert mit ſublimirt. Unſtreitig wird aber die Operation am meiſten abgekürzt, wenn man den weißen Arſenik, im Falle er noch in Subſtanz im Magen vorhanden iſt, durch vorſichtiges Schlämmen abzuſondern ſucht, was mir in einigen Fällen von Arſenikvergiftung gelungen iſt. Auch in dieſem Falle dürfte man ſich indeſſen nicht dem Reductionsverſuche zu Arſenikmetall entziehen, da dieſe Probe unſtreitig die am wenigſten zweideutige iſt. Alle Verſuche mit Reagentien auf naſſem Wege laſſen wenigſtens einige Unſicherheit, da theils andere Subſtanzen ähnliche Erſcheinungen geben, theils bei Umhüllung des weißen Arſeniks in animaliſchen Flüſſigkeiten die Probe nicht immer ſo beſtimmt ausfällt. In Beziehung auf den erſteren Punkt bemerke ich nur 1) daß nach James Kerr ein geſättigtes Zwiebeldekokt ganz gleiche Reactionen, wie eine Auflöſung des weißen Arſeniks mit dem Kupfer-Ammoniak und dem ſalpeterſ. Silber mit Ammoniak geben ſoll. Indeſſen färbt zwar das erſtere die Zwiebelauflöſung gleichfalls grün, aber ohne Niederſchlag, und eben ſo färbt letzteres das Dekokt zwar dunkelgelb, bewirkt aber keine Trübung, und der Schwefelwaſſerſtoff iſt ganz ohne Wirkung auf ein Zwiebeldekokt, 2) daß phosphorſ. Natron mit ſalpeterſ. Silber zwar gleichfalls einen gelben Niederſchlag giebt, daß derſelbe aber durch die Einwirkung des Lichts bald grau oder braun wird, während der vom weißen Arſenik herrührende längere Zeit gelb bleibt; 3) daß die ſchweflige Säure das

Kupfer-Ammoniak mit derſelben Farbe niederſchlägt, wie der weiße Arſenik. Eben darum lege ich nur einen geringen Werth auf die Vervielfältigung der Reagentien auf Arſenik, wozu Dr. Cooper neuerlich das chromſ. Kali hinzugefügt hat, das ſowohl in einer Auflöſung der arſenigen Säure, als des arſenigſ. Kalks, ſo wie mit dem weißen Arſenik in Subſtanz in kurzer Zeit eine lebhafte grasgrüne Farbe hervorbringt, die durch Zuſatz von Ammoniak nicht in Blau verändert wird (vergl. Schw. N. R. VI. 357. ebend. S. 60).

Man hat in neuern Zeiten viel Lärmen über den Arſenikgehalt des Schwefelſpießglanzes gemacht, aus welchem er unvermeidlich in die Spießglanzpräparate übergehen müſſe. Eben ſo hat man auch den Schwefel als verdächtig auf Arſenik erklärt, wenn er eine hochgelbe Farbe habe. Es iſt nicht zu läugnen, daß Schwefel-Arſenik mit dem Schwefel in mannichfaltigen Verhältniſſen zuſammengeſchmolzen werden kann, und ſeine gelbe Farbe dann intenſiver macht. Auch kann von beibrechenden Arſenikerzen der Schwefelſpießglanz einen Gehalt von Schwefelarſenik erhalten. Indeſſen habe ich ſelbſt bei genauer Prüfung in keinem Schwefelſpießglanz, das in unſern Apotheken vorkömmt, ſo wie in keiner Schwefelſorte bis jetzt Arſenik finden können. Die ſicherſte Methode, auch den kleinſten Antheil von Arſenik zu entdecken, beſteht darin, den verdächtigen Schwefel oder Schwefelſpießglanz mit dem 3fachen Gewicht reinen Salpeter im Platintiegel zu verpuffen, den Rückſtand gehörig mit heißem Waſſer auszulaugen, die Flüſſigkeit mit Eſſigſäure oder Salpeterſäure zu neutraliſiren, und mit ſalpeterſaurem Silber zu prüfen. Ein ziegelrother Niederſchlag wird dann die kleinſte noch in Betracht kommende Menge von Arſenik anzeigen (vergl. Buchners Repert. XII.)

Da die zugeſetzte Salpeterſäure im zweiten Falle die gebildete Arſenikſäure in Verbindung mit dem Spießglanzoxyd niederſchlagen kann, ſo muß dieſer Niederſchlag durch Vermiſchung mit $\frac{3}{7}$ Kohlenpulver und etwas verglaster Boraxſäure noch beſonders durch Sublimation auf Arſenik unterſucht werden, worauf man das metalliſche Sublimat in kochender Salpeterſäure auflöſt, und durch die oft angeführten Reagentien weiter auf Arſenik prüft (vergl. Vogel in Schw. N. F. III. 313. der wirklich Arſenik fand).

XIII. Tellur.

364. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Das Tellur ſteht in ſeinen Eigenſchaften dem Antimon am nächſten.

Zinnweiß ins Bleigraue, ſtark metalliſch glänzend, von blättrigem Gefüge, ſehr ſpröde, leicht zu pulvern, mäßig hart, von 6,115 ſpecif. Gewicht nach Klaproth, ſchmilzt ſchwerer als Blei, leichter als Antimon, ſiedet bei höherer Temperatur und ſetzt ſich an den obern Theil der Glasretorte, in der man den Verſuch anſtellt, in glänzenden Tropfen an.

An der Luft etwas über den Schmelzpunkt erhitzt verbrennt es mit lebhafter blauer, an den Kanten grüner Flamme, und verwandelt ſich in einen weißen wie Rettig riechenden (welchen Geruch jedoch Berzelius nicht als eigenthümlich dem Tellur anſieht, deſſen Rauch, wenn es rein iſt, vielmehr nur einen ſchwachen ſäuerlichen Geruch haben ſoll, ſondern von einem Hinterhalt an Selen ableitet) Rauch, der ſich an kalte Körper als weißes Oxyd anlegt. Bei gewöhnlicher Temperatur auch unter dem Waſſer und Zutritte der Luft bleibt es unverändert.

Es geht nur eine Verbindung mit dem Sauerſtoff ein — Telluroxyd — (O. telluricum), ein ſchmutzig weißes Pulver, leicht ſchmelzbar, und beim Erkalten strohgelbe Farbe und ſtrahliges Gefüge annehmend. Geglüht verflüchtigt es ſich leicht, und gleicht darin dem Antimonoxyd, das aber noch flüchtiger iſt. Vor dem Löthrohre reducirt ſich das Telluroxyd auf Kohle mit Brauſen, läßt ſich dann bei langſamem Fortblaſen als Rauch verflüchtigen, der als weißer Beſchlag rund umher auf der Kohle ſich anlegt, mit einer dunkelgelben Kante. Richtet man die Reductionsflamme darauf, ſo verſchwindet er, indem die Flamme zugleich ſtark und ſchön grün gefärbt wird *). Mit Borax und Phosphorſalz giebt das Telluroxyd auf Platindrath ein farbloſes Glas, das auf der Kohle grau und unklar wird, von reducirtem fein vertheiltem Metalle.

Tellur mit 100 Th. Vitriolöl übergoſſen, färbt dieſes in der Kälte ſchön amethyſtroth; wenig zu

*) Klaproth bemerkt, daß bei Behandlung des Schrifterzes vor dem Löthrohre das Tellur ſich mit einer Art von Exploſion entzündet, und mit einer lichtblauen am Rande grünlichen Flamme verbrannt habe, und daß der grauweiße Rauch, der dabei verdampfte, die Kohle zunächſt mit einem weißen, an den entfernteren Stellen mit einem bläulichen Anfluge belegt habe. Da ſämmtliche Tellurerze den Rettiggeruch zeigten, und das Schrifterz eine vollkommene Legirung von Metallen iſt, ſo ſchien es doch unwahrſcheinlich, daß ein Hinterhalt von Selen den Geruch verurſache. Phosphor und Arſenik kommen ja auch ſo nahe in ihrem Geruch beim Verbrennen überein, und ſind doch in manchen Stücken eben ſo verſchieden von einander wie Selen und Tellur. Ich möchte dem Tellur ſelbſt um ſo mehr dieſen Geruch zuſchreiben, da auch das Tellurwaſſerſtoffgas einen ſo ſtarken Geruch hat, und den Telluroxydſalzen ein rettigähnlicher Geruch zukömmt.

der Auflöſung geſetztes Waſſer zerſtört die Farbe unter Fällung ſchwarzer Flocken. Mit 2 — 3 Theilen Waſſer verdünntes Vitriolöl löſt bei einem kleinen Zuſatze von Salpeterſäure das Tellur zu einer farbloſen Flüſſigkeit auf, die ſich mit mehrerem Waſſer ohne Zerſetzung verdünnen läßt.

Die Salpeterſäure löſt das Tellur leicht zu einer farbloſen Flüſſigkeit auf, die durch Verdünnung mit Waſſer nicht zerſetzt wird.

Die Salzſäure greift das Tellur nicht merklich an, dagegen um ſo wirkſamer die Salpeterſalzſäure, aus 2 Theilen Salzſäure und einem Theil Salpeterſäure gemiſcht. Die Auflöſung wird durch Verdünnung mit Waſſer zerſetzt, und es fällt baſiſches ſalzſaures Telluroxyd nieder. Die Tellurſalze ſind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt iſt. Die ſauren Tellurſalzauflöſungen werden zum Theil ſchon durch Verdünnung mit Waſſer zerſetzt.

1) Sie werden gefällt durch Zink, Zinn, Cadmium, Eiſen und Antimon metalliſch, als ſchwarzes Pulver, das beim Reiben Metallglanz erhält;

2) durch ätzende fixe Alkalien und ätzendes Ammoniak weiß, als Telluroxyd-Hydrat, in einem Ueberſchuſſe wieder auflöslich;

3) durch kohlenſaure Alkalien weiß, als kohlenſaures Telluroxyd, im Ueberſchuſſe nicht merklich auflöslich;

4) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien nach dem Grade der Verdünnung ſchwarz, ſchwarzbraun, braun, als Schwefeltellur;

5) durch Gallápfeltinctur in iſabellgelben Flocken;

6) Durch blauſaures Eiſenkali unverändert.

Das Telluroxyd ſpielt auch die Rolle einer Säure, und geht mit den Baſen Verbindungen ein, welche man tellurſaure Salze nennen könnte. Sie ſind ſchwer auflöslich im Waſſer. Vor dem Löthrohre auf Kohle reduciren ſie ſich unter einer ſchwachen Verpuffung zu Metalllegirungen.

365. Quantitative Beſtimmung.

Die ſicherſte Methode ſcheint die Niederſchlagung aus der ſalpeterſauren Auflöſung durch kohlenſ. Ammoniak und Glühen des Niederſchlages im verſchloſſenen Platintiegel zu ſeyn.

100 = 80,13 Metall.

Klaproth beſtimmte die Menge des Tellurs dadurch, daß er die concentrirte Auflöſung in Salpeterſalzſäure erſt mit etwas Waſſer verdünnte, und dann eine reichliche Menge Weingeiſt hinzuſetzte, und die Flüſſigkeit eine Zeitlang in Digeſtionswärme hielt, den dadurch erhaltenen weißen Niederſchlag in Salzſäure wieder auflöſte, durch ätzendes Natron bei genauem Sättigungspunkt als reines Telluroxyd fällte, und bloß trocknete. Für 100 Theile rechnet er 83,1 Metall.

366. Gediegen Tellur. Natürliche Legirungen des Tellurs (Tellureta). Trennung vom Gold, Silber, Kupfer, Blei, Mangan, Schwefel.

Wir verdanken Klaproth eine intereſſante analytiſche Unterſuchung der verſchiedenen in der Natur vorkommenden Tellurerze. Bei dem am meiſten zuſammengeſetzten Tellurerze, dem ſogenannten Blättererze, war der Gang der Zerlegung dieſer, daß er

1) in Salpeterſalzſäure auflöſte, wobei ein Antheil Schwefel und eine große Menge quarziger Gangart un-

aufgelöſt blieb, auch ein kleiner Antheil ſalzſaures Silber ſich abgeſchieden hatte, ſalzſaures Blei, das ſich gleichfalls reichlich in Nadeln theils in der filtrirten Flüſſigkeit, theils auf dem Filter abgeſetzt hatte, auf jenem letzteren durch Uebergießen mit vielem Waſſer wieder vollkommen aufgelöſt wurde;

2) durch die zur ſalpeterſauren Auflöſung hinzugekommene reichliche Menge von Auswaſchwaſſer wurde ein anſehnlicher Theil Telluroxyd ausgeſchieden, löſte ſich aber beim Concentriren der Auflöſung durch Abdampfen vollkommen wieder auf, während ſich nun das Blei fortdauernd in Nadeln heraus kryſtalliſirte — die Auflöſung wurde ſo lange abgeraucht, ſo lange noch die Nadeln erſchienen, dieſe geſammelt mit etwas Salzſäure abgewaſchen, und darnach die Menge des Bleis berechnet;

3) hierauf wurde das Telluroxyd auf die oben angegebene Weiſe abgeſchieden und beſtimmt;

4) aus der rückſtändigen Auflöſung wurde das Gold durch ſalpeterſ. Queckſilberoxydul als ein braunes Pulver niedergeſchlagen und zum Goldkorn mit Hülfe von Salpeter geſchmolzen;

5) die Trennung des noch in der Auflöſung befindlichen Mangans und Kupfers geſchah durch überſchüſſiges kohlenſ. Ammoniak, in welchem letzteres aufgelöſt blieb.

Man ſieht, daß der Gang der Zerlegung vollkommen wie bei den Spießglanzbleierzen iſt.

Berzelius hat nach den klaprothiſchen Analyſen Formeln für dieſe Erze zu berechnen geſucht, welche er als Tellureta mit den Sulphuretis, Stibietis, Arsenietis auf eine Linie ſtellt. Die einfachſte Formel iſt für das Schrifterz nehmlich:

$AgTe^2 + 3\ AuTe^6$ — eine ſehr künſtliche dagegen iſt die für das Blättererz, welches Berz. zu den Bleierzen rechnet und die Formel giebt:

$$AuTe^3 + 4\ PbTe^2 + 2\ PbS^2.$$

Das von Klaproth gefundene Braunſtein iſt als dem Erze ſelbſt fremd zu betrachten, da es offenbar der Quarzart, die aus Quarz und Rothbraunſteinerz gemengt iſt, angehört — ob aber dieſe ſonderbare Verbindung aus zwei elektronegativen Körpern, Schwefel und Tellur, mit zwei elektropoſitiven, Gold und Blei, ein bloßes Gemenge oder eine wahre chemiſche Verbindung iſt, iſt bis jetzt problematiſch.

Die Regeln zur Trennung des Tellurs von den übrigen bis jetzt abgehandelten Metallen ergeben ſich übrigens von ſelbſt aus den oben angeführten chemiſchen Verhältniſſen deſſelben, verglichen mit denen jener Metalle.

XIV. Braunſtein oder Mangan.

367. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe. Problematiſche. Oxydationsſtufen des Mangans.

Grauweiß (oder von ins Graue fallender Silberfarbe), nicht ſehr ſtark glänzend, weniger hart als Gußeiſen, ſehr ſpröde, ſehr leicht zerſprengbar, von feinkörnigem Gefüge, nach verſchiedenen Angaben von 6,85 — 8,013 ſpec. Gewicht. Sehr ſtrengflüſſig, ſchmilzt bei 160° Wedgewood. Unter allen (eigentlichen) Metallen oxydirt ſich das Mangan am ſchnellſten ſchon bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft und unter Waſſer unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas, und kann daher nur unter Oel in metalliſchem Zuſtande aufbewahrt werden.

Es zeigt von allen Metallen die meiſten Oxyda- tionsſtufen, doch ſind dieſelben zum Theil unter den Chemikern noch ſtreitig, ſo wie auch der Sauerſtoff- gehalt derſelben.

In neuern Zeiten haben vorzüglich Berzelius *) und Arfwedſon **) über dieſen Gegenſtand ein größeres Licht verbreitet, auch haben Chevillot und Edwards ***) in dem mineraliſchen Chamäleon eine ganz neue Oxyda- tionsſtufe des Mangans, die Manganſäure, kennen gelehrt. G. Forchhammer †) hat gleichfalls über die Verbindungen des Mangans mit Sauerſtoff viele nicht unwichtige Verſuche angeſtellt, und namentlich auch das Daſeyn der Manganſäure in ein noch helleres Licht geſetzt. Endlich haben ganz neuerlich Arfwedſon durch ſeine Arbeit über das Oxydum manganoso - mangani- cum ††) und Prof. Frommherz in Freiburg durch ſeine Unterſuchung der Manganſäure †††) einige dunkle Punkte noch weiter aufgeklärt. Der Zweck dieſer Schrift erlaubt mir indeſſen aus allen dieſen Arbeiten nur dasjenige zu benutzen, was für die Aufklärung der analytiſchen Unterſuchungen, deren Gegenſtand das Mangan ſeyn kann, vorzüglich wichtig iſt:

1) Suboxyd des Mangans. John will es erhalten haben, da er Manganmetall ſo lange unter Waſſer aufbewahrte, als daſſelbe noch Waſſerſtoffgas entwickelte, es ſoll grün ſeyn, auf 100 nur 13 Sauer-

*) Schw. Journ. VII. 76.

**) Annales de Chimie et Physique 6. 204.

***) Trommsdorfs N. J. d. Ph. II. 1. 194. III. 2. 113.

†) De Mangano. Hafniae, 1820.

††) Schw. J. N. R. XII. 202.

†††) a. d. O. XI. 257.

ſtoff enthalten, und mit Säuren blaßrothe Salze geben. Letzteres iſt gegen die Erfahrungen aller andern Chemiker, da vielmehr die rothe Farbe der Mangansalze von einem Antheil Oxyd herrührt. Forchh. ſchließt auf ein ſolches Suboxyd, weil ihm Manganmetall (das in kleine Kügelchen geſchmolzen war), das unter dem Waſſer aufgehört hatte, Waſſerſtoffgas zu geben, beim Uebergießen mit Säure von neuem daſſelbe gab. War er aber auch ganz ſicher in Anſehung der Reinheit ſeines Manganmetalls, das aus der Kohle, mit der es reducirt worden, etwas Eiſen angezogen haben konnte? Konnten nicht die innern Theile der Kügelchen durch das gebildete Oxydul gegen die weitere Einwirkung des Waſſers geſchützt geweſen ſeyn? Es iſt ſehr unwahrſcheinlich, daß ein Metall, das eine ſo ſtarke Anziehung zum Sauerſtoff hat, unter dem Waſſer ſich in bloßes Suboxyd verwandeln ſollte, da das Eiſen mit geringerer Anziehung unter denſelben Umſtänden ſich in Oxydul verwandelt. Das zweite Suboxyd Forchh. beruht vollends auf bloßen Vorausſetzungen *).

2) Mangan-Oxydul. (O. manganosum. Prot-Oxyd des Mangans). In Anſehung dieſer Oxydationsſtufe findet unter allen Chemikern Uebereinſtimmung

---

*) Berzelius hatte früher das rothbraune Pulver, in welches das Mangan bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgeſetzt zerfällt, gleichfalls für ein Suboxyd genommen, Gmelin erinnert aber mit Recht, daß es als ein Gemenge von Mangan und rothem Oxyd zu betrachten ſey, da es ſich in Salzſäure unter Waſſerſtoffgasentwickelung zu einer braunen Flüſſigkeit löſt, die ſich bei Erhitzung unter Entwickelung von oxydirter Salzſäure entfärbt. Neuerlich hat auch Berzelius dieſes rothbraune Pulver für Oxydo-Oxydul (Nro. 3.) erklärt, untermengt mit Schuppen von Kohlenſtoff-Mangan.

ſtatt. Es iſt eine ſehr beſtimmte Salzbaſe, bildet eigentlich allein wahre kryſtalliſirbare permanente Salze mit den Säuren, die es zu neutraliſiren im Stande iſt. Am reinſten erhält man es nach Arfw., wenn man das ganz friſch bereitete noch vollkommen weiße kohlenſaure Mangan-Orydul beim Ausſchluß aller atmosphäriſchen Luft durch Führen eines Stroms von Waſſerſtoffgas über daſſelbe in einem angemeſſenen Glas-Apparate (einem ſolchen, in welchem man ſonſt Metall-Oxyde durch Waſſerſtoffgas reducirt), und dann erſt eintretendes Erhitzen mit der Weingeiſtlampe in Orydul verwandelt. Alsdann erſcheint es erſt als ein ſchön piſtaciengrünes Pulver, das aber beim Abkühlen ſeine Farbe ins Graugrüne veränderte. Ueber einer Weingeiſtlampe in einer Glasſchale erhitzt, fing das Pulver Feuer, und verbrannte zu einem dunkelbraunen Oxyd. Von einer hellpiſtaciengrünen Farbe erhielt ich daſſelbe gleichfalls in einem Verſuche durch das heftigſte Glühen von Mangan-Hyperoxyd in einem Flintenlaufe. Nach Davy ſoll es grünlich ſchwarz, nach Thenard weißlich grün ſeyn. Die Verſchiedenheit dieſer Angaben mag daher rühren, daß das Oxyd entweder in nicht vollkommener Austrocknung, oder noch mit etwas kohlenſ. Orydul oder ſchon mit ſchwarzem Oxyd vermengt war. Es verliert in keiner Temperatur ſeinen Sauerſtoff. Mit Waſſer bildet es ein weißes Hydrat, das ſchnell Sauerſtoff aus der Luft anzieht, und ins Braune, endlich ins Schwarzbraune übergeht. Davy und Berzelius kommen im Weſentlichen, was den Sauerſtoffgehalt des Oxyduls betrifft, mit einander überein — letzterer beſtimmt ihn zu 21,94, Forchhammer nach einer Analyſe des ſchwefelſauren Mangan-Oxyduls, nach dem Verhältniſſe, daß die Schwefelſäure in den neutralen ſchwefelſ. Salzen 3mal ſoviel Sauerſtoff

als die Baſe enthalte, zu 24,7, Arfw. durch Zerlegung des neutralen ſalzſ. Mangan-Oxyduls zu 22,14 oder 100 M. verbinden ſich mit 28,44 O. zu Oxydul.

3) Mangan-Oxydo-Oxydul. Braunes Mangan-Oxyd. O. manganoso-manganicum — $\ddot{\mathrm{Mn}} + \dddot{\mathrm{Mn}}$? (Mangan-Oxyd Gmelins und anderer Chemiker, Deut-Oxyd des Mangans. Es iſt leberbraun (bisweilen mehr zimmtbraun) von Farbe, und kann dem Anſehen nach vom Hydrat des Oxyds nicht unterſchieden werden, wenn dieſes fein gepulvert iſt. Es wird immer hervorgebracht, wenn irgend ein Oxyd des Mangans ſtark erhitzt wird, namentlich aus dem eigentlichen Oxyd durch Weißglühen, wo ſich ein wenig Sauerſtoffgas entbindet, oder auch durch Glühen von kohlenſ. Mangan-Oxydul in offenen Gefäßen. Mit Waſſer verbindet es ſich zu einem braun-ſchwarzen Hydrat, in welches ſich ſtets das aus den Manganſalzen gefällte Mangan-Oxydul-Hydrat durch die Einwirkung der Luft verwandelt. Wird es mit einer verdünnten Säure, beſonders Salpeterſäure, übergoſſen, ſo wird es zerſetzt, das Oxydul löſt ſich in der Säure auf, und es bleibt ein Hydrat des Oxyds zurück *). Weil es eine ſo ganz beſtimmte Stufe iſt, auf welche alle Mangan-Oxyde durch hinlänglich heftige Glühhitze gebracht werden können, ſo habe ich daſſelbe in der erſten Ausgabe dieſes Werks mit den meiſten Chemikern für eine beſtimmte einfache Oxydationsſtufe angeſehen, für das eigentliche Oxyd. Allein nach der Proportionenlehre iſt man gezwungen, es vielmehr für eine Verbindung von Oxydul mit Oxyd nach demſelben Geſetze, wie die Verbindung des Eiſen-Oxyduls mit dem Oxyd, daß

*) Nach Berzelius ein Hydrat des Super-Oxyds, deſſen Bildung aber nicht wohl einzuſehen iſt.

nehmlich der Sauerſtoffgehalt des letzteren dreimal ſo viel als der des erſteren beträgt, anzuſehen, indem der Sauerſtoffgehalt dieſer Oxydationsſtufe ſonſt unter kein Geſetz der Zunahme deſſelben paſſen würde. Es enthält 27,216 Sauerſtoff oder 100 M. ſind darin verbunden mit 37,46 O. Forchhammer, der es nach dem Oxydul berechnet hatte, in welchem er den Sauerſtoffgehalt zu hoch angeſchlagen, nimmt 29,597 pC. O. darin an.

4) Mangan-Oxyd. Schwarzes Mangan-Oxyd. Oxydum manganicum. $\ddot{Mn}$. (Manganhyperoxydul Gm. Hyperoxydum manganosum. Trit-Oxyd).

Es wird erhalten, wenn das Hydrat des Oxyduls in der Luft oxydirt, oder wenn ſalpeterſaures Manganoxydul durch gelindes Erhitzen zerlegt, oder Salpeterſäure über das braune Oxyd abgezogen wird. Es iſt ſchwarz von Farbe, aber wenn es in einer Flüſſigkeit als Hydrat niedergeſchlagen und vertheilt iſt, dunkelbraun. Zu den Säuren hat es eine ſchwache Verwandtſchaft, aber es kann in einigen aufgelöſt werden, ohne daß es ſich zerſetzt z. B. in kalter Salzſäure und bei einer gelinden Digeſtion in Schwefelſäure, wobei es dunkelbraun gefärbte Auflöſungen giebt. Es verbindet ſich mit dem Waſſer, und giebt eine leberbraunes Pulver, welches in zuſammengebackenen Stücken beinahe ſchwarz ausſieht. Es enthält 30 pC. Sauerſtoff, aber 100 M. ſind mit 41,33 O. verbunden.

5) Manganhyperoxyd. Hyperoxydum manganicum. $\ddot{Mn}$. Tetro-Oxyd. Findet ſich nur in der Natur mit ſtahlgrauer Farbe und Metallglanz als ſogenanntes Graubraunſteinerz (ſ. u.), verwandelt ſich durch ſchwächeres Glühen unter Entwicklung eines Antheils Sauerſtoffgas in ſchwarzes Oxyd, durch ſtärkeres Glühen unter Abſcheidung von neuem Sauerſtoffgas in das

zimmtbraune Oxydo = Oxydul. Enthält 36 pC. Sauerſtoff, oder 100 M. ſind mit 56,213 O. darin verbunden.

6) Manganſäure. Acidum manganicum. $\dddot{Mn}$. (Rothe Manganſäure). Nachdem Chevillot und Edwards zuerſt durch ſorgfältigere Unterſuchung des ſogenannten mineraliſchen Chamäleons zuerſt dieſe höhere Oxydationsſtufe erkannt, und Forchhammer ſie weiter verfolgt, hat Frommherz dieſelbe vollends außer allem Zweifel geſetzt. Man verſchafft ſie ſich am beſten, indem man 2 Theile ſalpeterſauren Baryt mit 1 Theil ſchwarzem Mangan = Oxyd (Trit = Oxyd) in einem Tiegel bis zum vollkommenen Rothglühen erhitzt, die erhaltene hellgrüne Maſſe ſehr fein pulvert, in deſtillirtem Waſſer 24 Theile auf 1 Theil des Cham. ſuspendirt, und durch einen Strom von kohlenſaurem Gaſe zerſetzt, das man ſo lange durchſtreichen läßt, bis die Manganſäure dunkelviolett, und der Bodenſatz nicht mehr grünlich, ſondern braun gefärbt iſt. Um den zugleich darin mit aufgelöſten ſauren kohlenſ. Baryt auszuſcheiden, wird die Flüſſigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde in ſtarkem Kochen erhalten, filtrirt, und der noch darin enthaltene kleine Rückhalt von (manganſaurem) Baryt durch einige Tropfen Schwefelſäure ausgefällt. Die reine Manganſäure iſt bei der gewöhnlichen Temperatur feſt, läßt ſich in kleinen Nadeln kryſtalliſiren, die in 100 Theilen aus 91,589 Säure und 8,411 Waſſer beſtehen, ſie hat eine dunkel karminrothe Farbe, einen bitterherben Geſchmack, unter gewiſſen Umſtänden, namentlich durch Mitwirkung der Dämpfe der Schwefelſäure, ſcheint ſie ſich als ein violetter Dunſt verflüchtigen zu laſſen, ſie löſt ſich ſchwer im Waſſer auf, die Auflöſung reagirt nicht ſauer (?), im concentrirten Zuſtande erſcheint die Auflöſung bei durchſcheinendem Lichte dunkelviolett, durch die Einwirkung

des Lichts, der Wärme und vieler desoxydirender Subſtanzen wird ſie zerſetzt, indem Sauerſtoff ausgeſchieden wird (als Sauerſtoffgas meinen Verſuchen zufolge bei Einwirkung des Lichts, oder in neue Verbindungen mit dem letztern tretend), und braunes Deutoxyd niederfällt. Sie bildet mit den Baſen eigenthümliche manganſaure Salze. In 100 Theilen enthält ſie 41 O. oder 100 M. ſind in ihr mit 69,844 O. verbunden = 5 Antheilen. Forchh. nahm außer der rothen Manganſäure noch eine grüne ſogenannte manganige Säure (Acidum manganosum) an, welche eigentlich den grünen Chamäleon bilde, und bei Zerſetzung deſſelben durch Säuren oder Verdünnung durch Waſſer in braunes Oxyd, das ſich dabei jedesmal ausſcheide, und in rothe oder vollkommene Manganſäure zerfalle, aber für ſich allein außer Verbindung mit einer Baſe nicht beſtehen könne. Frommherz findet dagegen den Unterſchied zwiſchen dem grünen und rothen Chamäleon in dem Zuſtande der Sättigung, indem jener ein baſiſches Salz, dieſer vielmehr ein neutrales ſey, und behauptet, die Verwandlung des grünen in rothen Chamäleon gelinge auch unter beſondern Bedingungen ohne Ausſcheidung von braunem Oxyd. Es ſind indeſſen noch neue Verſuche nöthig, um dieſen auch durch Frommherz noch nicht ganz aufgeklärten Punkt vollends ins Reine zu bringen. Eine noch höhere Oxydationsſtufe als die in der rothen Manganſäure, auf welche Forchhammer daraus ſchließt, daß eine Auflöſung dieſer Säure Mangan-Oxyd gebe, ſich aber zugleich ein Geruch entbinde, der viele Aehnlichkeit mit demjenigen der poſitiven Electricität habe, welcher von der Verflüchtigung einer ſolchen oxydirten Manganſäure abhänge, iſt vollends problematiſch.

Alle Braunſteinoxyde geben in der äußern Flamme

mit Borax eine klare *amethyſtrothe* Perle, die bei großem Gehalt an Mangan bis zum Schwarzen tief gefärbt, in dünnen Stücken doch durchſichtig iſt. In der innern reducirenden Flamme wird die Perle vollkommen entfärbt und waſſerklar, doch muß man ſie, wenn ſie ſo bleiben ſoll, bei etwas größerem Gehalt an Mangan ſchnell auf einen kalten Körper abſtoßen, weil ſie beim langſamen Erkalten ſich wieder durch Anziehung von Sauerſtoff färbt. Eben ſo verhält ſich das *Phosphorſalz*, doch giebt es in der oxydirenden äußern Flamme auch bei Ueberſchuß von Manganoxyd nie eine ſo tief gefärbte Perle, weil die Phosphorſäure ſtets einen Theil des Oxyds wieder in Oxydul verwandelt, und nur einen verhältnißmäßigen Theil des erſtern aufnehmen kann. Die empfindlichſte Probe auf Mangan iſt das ſtarke Erhitzen mit kohlenſaurem Natron auf einem Platinblech, unter welches man die Flamme leitet — auch $\frac{1}{1000}$ Mangan in einem Foſſile wird noch durch blaugrüne Flecken oder einen blaugrünen Saum um das übrige ungeſchmolzene kohlenſaure Natron herum, angezeigt.

Die Schwefelſäure und Salzſäure löſen das Mangan unter Waſſerſtoffgasentwickelung leicht auf, eben ſo die Salpeterſäure unter Salpetergasentwickelung, auch ſchwächere Säuren, namentlich ſelbſt die *Kohlenſäure*, löſen es unter Waſſerſtoffgas-Entwickelung auf. Es bilden ſich in dieſem Falle ſtets *Manganoxydulſalze*.

Die *Manganoxydulſalze* ſind größtentheils im Waſſer leicht auflöslich, haben gewöhnlich eine blaß roſenrothe Farbe. Die auflöslichen ſchmecken zuſammenziehend, hintennach ſüß. Sie werden gefällt:

1) durch ätzende *Alkalien* weiß, als Hydrat, was ſchnell durch Sauerſtoffanziehung *braun* wird;

2) durch ätzendes Ammoniak weiß, in einem Ueberſchuſſe deſſelben auflöslich, doch ſehr ſchnell durch Anziehung von Sauerſtoff als braunes Oxyd ſich ausſcheidend;

3) durch kohlenſaure Alkalien und kohlenſaures Ammoniak permanent weiß, als kohlenſaures Manganoxydul;

4) durch phosphorſaure Alkalien weiß, als phosphorſaures Manganoxydul, bis zur 500fachen Verdünnung;

5) durch kleeſaure Laugenſalze weiß, pulverig, bis zur 100fachen Verdünnung;

6) durch blauſaures Eiſenkali vollkommen und permanent weiß, bis zur 6000fachen Verdünnung;

7) durch Hydrothionſäure nicht verändert, wenn die Säure eine ſtärkere iſt, aus der Eſſigſäure theilweiſe hellfleiſchfarben.

8) durch hydrothionſaure Alkalien hellfleiſchfarben, als waſſerhaltiges Schwefel-Mangan;

9) durch Galläpfeltinctur nicht verändert, eben ſo wenig

10) durch bernſteinſaure und benzoëſaure Alkalien.

Es iſt noch zweifelhaft, ob es oxydo-oxydulirte Manganſalze und Auflöſungen derſelben gebe. Ich habe Auflöſungen von blaß roſenrothem ſchwefelſauren und ſalzſauren Mangan der Einwirkung der Luft ausgeſetzt, es ſchied ſich allmählig ein braunes Pulver ab, aber dieſe Ausſcheidung hatte bald ihre Gränze, und ich fand, daß die Ausſcheidung von einem kleinen Rückhalte von Eiſenoxyd herrührte.

Von der Wirkung der Säuren auf das Braunſtein-oxyd iſt ſchon oben die Rede geweſen.

368. Quantitative Beſtimmung.

Die einzige Methode, die Menge des Mangans zu beſtimmen, und auch die Oxyde darnach zu berechnen, iſt die Darſtellung deſſelben als braunes (zimmtbraunes) Oxyd (das 3te unſerer obigen Oxyde), weil es die einzige in ſtarker Glühhitze ſich permanent erhaltende und auch aus den übrigen Oxyden ſich bildende Verbindung des Sauerſtoffs mit Mangan iſt. Man löſt daher das Mangan in Salzſäure oder Schwefelſäure auf, wozu nach Umſtänden eine vorhergehende Aufſchließung durch Glühen mit Aetzkali oder kohlenſ. Kali erforderlich ſeyn kann, ſchlägt es kochend durch kohlenſäuerliches Kali nieder, und glüht den Niederſchlag in ſehr ſtarker Rothglühhitze bei nur loſe aufliegendem Deckel

100 = 72,78 Metall.
100 = 93,4 Oxydul.
100 = 113,44 Hyperoxyd.

Stromeyer ſcheint in der Berechnung des Mangangehalts der unterſuchten Foſſilien gleichfalls von dieſem relativ feſteſten Punkte der Oxydation des Mangans ausgegangen zu ſeyn, weicht aber ſowohl in der Nomenclatur als in den Verhältniſſen von unſern obigen Beſtimmungen ab. In der Analyſe des Dichroots *) ſchlug er nehmlich das Mangan durch kohlenſ. Natron kochend als kohlenſ. Mangan-Oxydul nieder, glühte ſo ſtark, daß es vollſtändig entkohlengeſäuert wurde, und erhielt es dann noch einige Zeit in ſchwacher Rothglühhitze, um (wie er ſich ausdrückt) das darin vorkommende Mangan-Oxyd in Hyper-Oxydul zu verwandeln.

*) Ueberſ. der Mineralkörper I. S. 304.

Für 340 Hyper=Oxydul rechnet er 306 Mangan=Oxyd. Dieß iſt einerlei mit dem Verhältniß 100 : 90. Daſſelbe Verhältniß findet ſich auch S. 361, nehmlich 120 : 108, und S. 447, 53 : 48. Was Stromeyer Oxyd nennt, iſt unſer Oxydul Nr. 2, denn er bezeichnet es ſelbſt näher als das grünlichgraue, und was er Hyperoxydul nennt, iſt unſer Oxydo=Oxydul Nr. 3, da er daſſelbe das braune Oxyd nennt. Nach Arfwedſons genauen Verſuchen muß indeſſen die Reduction nach dem Verhältniſſe 100 : 93,4 geſchehen.

369. Trennung des Mangans vom Eiſen.

Dieſe Trennung iſt eine der häufigſten Aufgaben der analytiſchen Chemie, da dieſe beiden Metalle im oxydirten Zuſtande ungemein häufig mit einander verbunden vorkommen. Ich habe ſelbſt durch wiederholte Verſuche die beſte Methode der Scheidung dieſer beiden Oxyde von einander zu beſtimmen geſucht *), auch eine kurze Ueberſicht der gebräuchlichſten Methoden in den auf dieſen Gegenſtand Bezug habenden Aufſätzen gegeben. Eine kurze Aufzählung und Würdigung derſelben mag hier ihren Platz finden:

1) durch weinſteinſaures Kali nach der frühern Methode Richter's; iſt nicht genügend, da das weinſteinſaure Manganoxyd nicht ſehr unauflöslich iſt;

2) durch kleeſaures Kali oder Ammoniak nach John's Vorſchlag; iſt bereits im I. Bande S. 213 in ihrer Ungenauigkeit dargeſtellt;

3) durch vollſtändige Niederſchlagung beider Oxyde durch kohlenſäuerliches Kali in der Siedhitze, Wiederauflöſen derſelben in einer reichlichen Menge Salpeterſäure,

*) Schw. IV. 368. u. XXVII. 91.

Abrauchen zur Trockne, und Glühen und Behandeln des Rückſtands mit verdünnter Salpeterſäure, welcher man etwas Zucker zugeſetzt hat, wobei ſich nur das Mangan wieder auflöſen ſoll — nach Bergmann's Methode; iſt unſicher, da ſich auch ein Theil Eiſenoxyd auflöſen wird. Eſſig ſtatt der Salpeterſäure zur Wiederauflöſung angewandt, führt eben ſo wenig zum Ziele;

4) durch vollſtändige Niederſchlagung beider Oxyde durch kohlenſäuerliches Natron, Auflöſen derſelben in Eſſigſäure, Abrauchen bis zur Trockne, und Wiederauflöſen in Waſſer, wobei das Eiſenoxyd, das ſeine Säure hat fahren laſſen, unaufgelöſt bleiben werde — nach Vauquelin's Methode. Doch ſeyen wiederholte Abrauchungen und Wiederauflöſungen nothwendig, um ſeinen Zweck vollſtändig zu erreichen. Dieſes Verfahren iſt ſehr weitläufig und doch unſicher, da beim Austrocknen in zu ſtarker Hitze wohl auch das Mangan ſeine Säure fahren laſſen kann;

5) durch kohlenſäuerliches Kali oder Natron in der Kälte, nachdem man das Eiſen durch Salpeterſäure vorher vollkommen oxydirt hat, ſo lange der Niederſchlag noch braun oder braungelb ausfällt, wobei nur das Eiſenoxyd ſich ausſcheiden ſoll, und das kohlenſaure Manganoxydul durch Hülfe der Kohlenſäure, welche aus dem kohlenſäuerlichen Kali, das das Eiſenoxyd abtrennt, entbunden wird, aufgelöſt bleibe — eine gewöhnlich von Klaproth angewandte Methode. Um ſeinen Zweck ſicherer zu erreichen, muß die Flüſſigkeit unter dem Zuſatze des Fällungsmittels fleißig umgerührt, und ſo kalt als möglich gehalten werden, damit die Kohlenſäure nicht entweiche. Das Merkmal, daß alles Eiſen niedergeſchlagen ſey, ſoll die Farbloſigkeit der Auflöſung ſeyn. Wie leicht man ſich in Rückſicht auf die-

ſen letztern Punkt irren kann, leuchtet ein. Auch kann noch ein Theil Eiſenoxyd ſich in der Auflöſung befinden, und dieſe, da ſie doch ziemlich ſtark verdünnt ſeyn muß, demungeachtet farblos ſeyn. Iſt wenig Eiſen und viel Mangan in der Auflöſung, ſo wird auch nicht genug Kohlenſäure durch das Eiſen frei gemacht, um bei fortgeſetztem Zuſatze des Fällungsmittels das entſtandene kohlenſaure Manganoxydul aufgelöſt zu halten;

6) durch vollkommen geſättigtes kohlenſaures Kali oder Natron (Bicarbonas), gleichfalls nach Vauquelin's Vorſchlag und ebenfalls unter der Vorausſetzung, daß das Eiſen vollkommen oxydirt ſey. Wo viel Eiſen, wenig Mangan, iſt dieſe Methode ſehr anwendbar. Nur muß man die Flüſſigkeit unter dem Zuſatze des Fällungsmittels fleißig umrühren, ſie kalt halten, und das Fällungsmittel allmählig zuſetzen;

7) durch ſtarke Verdünnung der mit Salzſäure bereiteten Manganauflöſung mit vielem Waſſer, allmähliges Hinzuſetzen von reinem Ammoniak unter fleißigem Umrühren der Flüſſigkeit, bis ſie vollkommen neutral geworden iſt, und Hinzufügen noch einiger Tropfen Ammoniak, ſo daß die Flüſſigkeit ganz ſchwach die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder herſtellt — nach Hatchett's Vorſchlag — wo das Eiſenoxyd allein ausgeſchieden werden wird, und man durch Abrauchen der übrigen Flüſſigkeit und Verjagen des ſalzſauren Ammoniaks das Manganoxyd im Rückſtande erhalten wird. Dieſe Methode giebt keine ſcharfe Trennung, indem das niedergeſchlagene Eiſenoxyd theils mit Manganoxyd verunreinigt, theils auch, wenn viel Eiſenoxyd vorhanden, etwas von dieſem aufgelöſt geblieben ſeyn wird;

8) nach derſelben Methode, nur mit der Abänderung, daß man ſogleich viel überſchüſſiges Ammoniak hinzu-

fügt, und ohne Zeitverluſt durch ein einfaches Filter gießt, wo nach einigen Minuten die durchgelaufene Auflöſung ſich trüben und bräunlich werden, nach 24 Stunden der größte Theil des Mangans ſich von ſelbſt als braunes Oxyd abſcheiden wird, und durch Abrauchen der Flüſſigkeit auch der Reſt gewonnen werden kann. Dieſe Methode hat meinen Verſuchen zufolge die doppelte Unvollkommenheit, daß die Ausſcheidung des Manganoxyds ſo ſchnell erfolgt, daß ſie ſchon während des Filtrirens eintritt, und alſo das auf dem Filter geſammelte Eiſenoxyd mit Manganoxyd verunreinigt wird, und daß ſich das braune Oxyd an den Trichter vorzüglich in den untern Theil anlegt, was dann freilich wieder in Salzſäure aufgelöſt werden kann;

9) Am nächſten kömmt der Methode Hatchett's die von J. F. W. Herſchel in Vorſchlag gebrachte (Tr. N. J. VI. 1. 334. vergl. Berz. Ch. II. Bd. 2te Abth. S. 738) nach welcher man nach vorgängiger vollſtändiger Oxydation des Eiſens durch Salpeterſäure während des Siedens der Auflöſung kohlenſaures Ammoniak ſo lange zutröpfeln ſoll, bis die ſaure Reaction gänzlich zerſtört worden iſt, und ſchon eine ſchwache alkaliſche Reaction eintritt. Dadurch werde das Eiſenoxyd als baſiſches Salz vollkommen niedergeſchlagen, während andere Metalloxyde, als Kobalt, Nickel, Cerer und auch M a n g a n aufgelöſt bleiben. Enthält die Auflöſung ein Erdſalz mit einer Säure, welche mit dem Eiſenoxyd eine ſchwere — aber unauflösliche Verbindung giebt, wie Phosphorſäure, Boraxſäure, Arſenikſäure, ſo wird das Eiſenoxyd in Verbindung mit dieſer niedergefallen ſeyn, und muß daher von dieſer befreit werden. Im Grunde ſcheint mir dieſe Methode mit der folgenden zuſammenzufallen;

10) durch Zuſatz von Salmiak zur ſalzſauren Manganauflöſung, um das Manganſalz in ein Doppelſalz

zu verwandeln, und Zuſetzen von Ammoniak, wo zwar das Eiſenoxyd abgetrennt wird, das Doppelſalz aber der Zerſetzung widerſteht — nach der von mir vorgeſchlagenen Methode. Weitere Verſuche haben mich indeſſen belehrt, daß beim Zuſatze von Ammoniak zu einer ſolchen Verbindung aus Salmiak und ſalzſaurem Mangan zwar im Anfange keine Trübung erfolgt, allmählig ſich aber gleichfalls braunes Oxyd ausſcheidet, weßwegen man ſchnell filtriren muß, um ſeinen Zweck in höchſter Genauigkeit zu erreichen;

11) durch Abrauchen der ſalzſauren Auflöſung zur Trockne, und Erhitzen in einer Glasretorte, die bis nahe zum Schmelzen erhitzt werden muß, wobei ſich das ſalzſ. Eiſenoxyd verflüchtigt, während das ſalzſ. Mangan unzerſetzt zurückbleibt, eine Operation, die wohl ein paarmal wiederholt werden muß, bis alles Eiſen verflüchtigt iſt — nach John Davy's Vorſchlag *). Brandes **) fand in ſeiner Analyſe der kieſelhaltigen Mangan-Erze zwar dieſe Methode probehaltig in Rückſicht auf die völlige Abtrennung des Eiſens vom Mangan, bemerkt aber ſehr richtig, daß die Ausführung dieſer Methode durch das dabei unumgänglich nothwendige Verfahren, das mögliche Sprengen der Retorte, während der Sublimation, das nachherige Zerſchlagen oder Zerſprengen derſelben, das ſchwierige Trennen der Stoffe von den Glasſplittern, ſolche Hinderniſſe entgegenſetzte, daß kaum die gehörige Genauigkeit, ſofern es auf quantitative Beſtimmung beider Metalloxyde hiebei ankomme, zu erwarten ſey. Wo viel Eiſen und wenig Mangan, iſt ſie überall nicht anwendbar;

12) durch anthrazothionſaures Kali nach Th. von Grotthuß Vorſchlag **), indem man die ſalzſaure

*) Schw. J. X. S. 329. 330.

**) Schw. XX. 272.

Auflöſung, in der nöthigenfalls vorher durch Salpeterſäure das Eiſen vollkommen oxydirt werden muß, zur teigartigen Conſiſtenz, daß der Rückſtand eben noch feucht erſcheint, abraucht, und nun wiederholt mit einer Auflöſung des anthrazothionſauren Kalis im Alkohol auszieht, ſo lange dieſer ſich noch etwas roth färbt. So werde das Eiſenoxyd als anthrazothionſaures entfernt, das dann durch Kalilauge niedergeſchlagen werden kann, und das anthrazothionſaure Manganoxydul als weißes Pulver niederfallen, indem es ſich im abſoluten Alkohol faſt nicht löſe. Gr. bemerkt indeſſen richtig, daß dieſe Methode nicht ſcharf ſey, weil das Mangan-Anthrazothionat im Alkohol etwas löslich ſey;

13) durch bernſteinſaure oder benzoëſaure Alkalien unter Beobachtung der im erſten Bande (S. 216. fg. u. o. §. 325.) angegebenen Vorſichtsmaßregeln, unſtreitig eine der brauchbarſten Methoden, beſonders wo nur wenig Eiſen abzuſcheiden iſt. Bei mehrerem Eiſen wird ſtets etwas Mangan mit niedergeriſſen;

14) durch arſenikſaures Kali meinen Verſuchen zufolge (I. Bd. S. 220), eine Methode, die von der unter 13 darin den Vorzug hat, daß der Niederſchlag leichter auf dem Filter zu ſammeln und auszulaugen iſt, und daß das Eiſen wegen der noch größeren Unauflöslichkeit der neuen Verbindung noch vollſtändiger ausgeſchieden wird;

15) durch vollſtändiges Niederſchlagen mit kohlenſäuerlichem Kali, Wiederauflöſen des Niederſchlags in Schwefelſäure, Abrauchen und Glühen, wodurch das Eiſen in ganz unauflöslichen Colcothar verwandelt wird, während das ſchwefelſaure Mangan ſich durch Waſſer vollkommen auflöſt. Dieſe Methode fand ich eben jetzt

bei der Analyſe eines in Freiberg neu entdeckten Braunſpaths vollkommen bewährt.

Das ſicherſte Criterion, daß alles Eiſen ausgeſchieden iſt, iſt der vollkommen und permanent weiße Niederſchlag, den das blauſaure Eiſenkali in der rückſtändigen Auflöſung hervorbringt. Ein leinblüthenfarbener Niederſchlag, aus welchem Klaproth an mehrern Orten ſeiner Beiträge auf die völlige Abſcheidung des Eiſenoxyds ſchloß, beweiſt ſtets einen kleinen Rückhalt davon.

370. Trennung des Mangans vom Kalk und der Talkerde.

Sehr häufig iſt das Mangan in Foſſilien neben dem Eiſenoxyd noch mit Kalk und Talkerde verbunden. Ich habe ſchon im erſten Bande (S. 432) eine Methode angegeben. Doch kann man dieſe Trennung auch noch auf andere Weiſe bewirken. Hat man nehmlich das Eiſenoxyd durch bernſteinſaures oder benzoëſ. Natron niedergeſchlagen, ſo ſchlägt man die drei übrigen Stoffe durch kohlenſäuerliches Kali nieder, und raucht auch wohl zur vollſtändigen Ausſcheidung die Auflöſung ab, um die letzten Antheile von kohlenſ. Talkerde und Mangan abzuſcheiden. Nun löſt man den ſämmtlichen Niederſchlag in Salpeterſäure auf, raucht wieder ab, und verjagt in hinlänglich ſtarker Hitze alle Salpeterſäure, wo dann das Mangan vollkommen oxydirt wird, und mit ſchwarzer Farbe erſcheint, hierauf löſt man in ſehr verdünnter Salpeterſäure in der Kälte auf, wo dann das Mangan-Oxyd unaufgelöſt zurückbleibt, und nur der Kalk und die Talkerde ſich auflöſen. Iſt das Mangan bloß mit Kalk verbunden, ſo iſt die Scheidungs-Methode durch Schwefelſäure ſehr anwendbar, indem man

erſt im Platintiegel die überſchüſſige Schwefelſäure verjagt, und nun die neutralen Salze in wenigem Waſſer auflöſt. Den wenigen Gyps, der ſich mit aufgelöſt hat, kann man durch neues Abrauchen abſondern, und auch wohl die einzelnen Gypsnadeln durch Ausleſen von den Kryſtallen des ſchwefelſauren Mangans trennen. Die Trennung des Kalks vom Mangan durch kleeſaure Salze iſt nicht anwendbar, da mit dem kleeſauren Kalk ſtets auch ein Antheil kleeſaures Manganoxydul mit niederfällt. Vergl. Berzelius in Schw. XXVII. S. 72.)

371. Natürliche Verbindungen des Mangans. Schwefel-Mangan, Manganglanz oder Manganblende. Ueber die Schwefelmetalloxyde.

Man findet das Mangan nur ſehr ſelten mit Schwefel verbunden. Dieſe Verbindung iſt von Klaproth *) und Vauquelin **) unterſucht worden, und hat beide Chemiker zu dem Reſultate geführt, daß ſie nicht das Mangan als Metall, ſondern als Oxydul oder in demſelben Zuſtande, in welchem daſſelbe in den Manganſalzen vorkömmt, enthalte. Hr. Forchhammer hat die Angabe Klaproths zu berichtigen geſucht, und bei dieſer Gelegenheit ſich weitläufig über eine eigene Abtheilung von oxyſulphurirten Metallen, von denen er mehrere Ordnungen unterſcheidet, ausgelaſſen. In einer Monographie wäre zu erwarten geweſen, daß auf die früheren Arbeiten von Chemikern, die über dieſen Gegenſtand mehr Licht verbreiten könnten, mehr Rückſicht genommen worden wäre. Aus Vauquelins ſchon vor ſo vielen Jahren bekannt gemachter Analyſe hätte Hr. Forchhammer ſich überzeugen können, daß ſeine ganze Berechnung

*) Beitr. III. S. 31.

**) Gehl. J. d. Ch. und Ph. II. 41.

ſowohl des künſtlich bereiteten als des natürlichen Schwefelmanganoxyduls auf ganz falſchen Prämiſſen beruht, wenn anders Vauquelins Angaben Zutrauen verdienen. Dieſer Chemiker war durch die merkwürdige und in ähnlichen Fällen ſonſt nie vorkommende Erſcheinung betroffen, daß auch bei Auflöſung des Manganglanzes in Salpeterſäure ſich Schwefelwaſſerſtoffgas entwickele, und ſuchte nun auszumitteln, welcher Beſtandtheil hier den Sauerſtoff, der durch eine Waſſerzerſetzung frei werde, eigentlich anziehe. Hiebei fand er nun, daß wenn er auch in der Kälte in verdünnter Salpeterſäure das Erz auflöſte, wobei ſich gleichfalls Schwefelwaſſerſtoffgas entband, ein Theil Schwefel in Schwefelſäure verwandelt worden war. Hrn. Forchh. ganze Berechnung iſt alſo unrichtig, wenn er den Sauerſtoff, deſſen Menge nach der Menge des entwickelten Schwefelwaſſerſtoffgaſes beſtimmt wird, lediglich dem Mangan zurechnet, das dadurch aus dem Zuſtande eines Suboxyds in den des eigentlichen Oxyduls übergehe. Hiezu kömmt nun noch, daß auch ſeine Angabe über den Sauerſtoffgehalt des Oxyduls nicht richtig zu ſeyn ſcheint. Es bleibt daher die Miſchung des Manganglanzes bis weiter nach problematiſch. Daß es keine Verbindung von Manganoxydul mit Schwefel ſey, und daß in dieſer Hinſicht Vauquelins und Klapr. Angaben richtig ſind, ſcheint zwar als ausgemacht angenommen werden zu können, da bei dem Zuſammenſchmelzen des Schwefels mit Manganoxydul, wodurch auf künſtliche Weiſe eine mit dem Manganglanz ſehr nahe übereinſtimmende Subſtanz bereitet wird, viel ſchwefligſaures Gas übergeht, und folglich das Manganoxydul zum Theil desoxydirt wird. Aber es kann eben ſo gut eine Verbindung von Manganſchwefel mit Manganoxydul ſeyn, wie wir eine ſolche Verbindung in dem

rothen Spießglanzerz kennen gelernt haben, (vgl. auch o. §. 277.) als eine Verbindung des Schwefels mit einem niedrigern Oxyde als das Oxydul. Sehr zweifelhaft bleibt es aber, ob es ein reines Sulphuretum iſt, unter welchem Namen Berzelius es aufführt.

372. Natürliche Manganoxyde.

Das Mangan kömmt nur im sehr oxydirten Zustande für ſich allein in der Natur vor, da das Oxydul ſich nur als Baſe durch einen elektronegativen Körper gleichſam geſchützt auf der niedrigeren Oxydationsſtufe erhalten kann. Schon Klaproth *) hat die zweierlei natürlichen Manganoxyde einigermaßen unterſchieden, indem das eine in der Glühhitze auf hundert 7 Waſſer und nur 2,25 Sauerſtoffgas, das andere hingegen kein Waſſer (die 0,50 waren nur hygrometriſches) dagegen 10,25 pCt. Sauerſtoffgas gab. Berzelius hat aber die wahre Verſchiedenheit beider genauer beſtimmt. Die erſte Abänderung, welche auch ein braunes Pulver giebt, iſt ein Hydrat des Manganoxyds, die andere Art, die ein ſchwarzes Pulver giebt, iſt das eigentliche Hyperoxyd. Die Beſtimmung ihrer Miſchung geſchieht am beſten durch Austreibung des Sauerſtoffgaſes in ſtarker Glühhitze und Zurückführung in den Zuſtand des braunen Oxyds, oder des Oxydo-Oxyduls. Eiſen, Baryt, Kupfer, die man in ſolchen Braunſteinerzen gefunden hat, ſind nur zufällig. Das ſogenannte neue Metall, welches John *) in dem ſächſiſchen Graubraunſteinerz gefunden haben will, und welches die Eigenſchaft hat, durch die Salzſäure, welche über das Braunſteinhyperoxyd abgezogen wird und als oxydirte Salzſäure über-

*) Beiträge III. 304.

**) Chem. Unterſ. II, 200.

geht, mit verflüchtigt zu werden, und durch Kali oder Natronlauge gebunden eine karmeſinrothe Auflöſung zu geben, die durch Verſetzung mit Weingeiſt und Erwärmung unter Entwicklung von Aethergeruch ſo verändert wird, daß Säuren nunmehr ein braunes Oxyd niederſchlagen, iſt nichts anders als Manganſäure, wie ſchon Berz. *) richtig beſtimmt und Forchhammer noch näher nachgewieſen hat.

373. Manganſalze. Zerlegung derſelben.

Berz. führt in der Gruppe des Mangans 5 Manganſalze auf: das phosphorſaure, kohlenſaure, wolframſaure, tantalſaure und kieſelſaure. No. 3 und 4 werden wir beim Wolfram und Tantal näher betrachten.

1) Phosphorſaures Manganeiſen. Berz. hat neuerlich eine genaue Analyſe gegeben. Man löſt das Erz in Salzſäure auf, ſchlägt durch hydrothidnſ. Ammoniak nieder, und digerirt noch einige Zeit damit, um jede Spur von baſiſchem Phosphorſalze darin zu zerſezzen. Der Niederſchlag auf dem Filter geſammelt wird mit Waſſer, das durch hydrothionſaures Ammoniak geſchärft iſt, gewaſchen, eine nöthige Vorſicht, weil reines Waſſer etwas Schwefeleiſen auflöſen würde. Die weitere Zerlegung dieſes Niederſchlags geſchah nach vorhergegangener Glühung und Auflöſung der Oxyde in Salzſäure durch bernſteinſaures Ammoniak. Die Phosphorſäure wurde aus der filtrirten Auflöſung, nach vorhergegangenem Verjagen des Schwefelwaſſerſtoffs durch Aufkochen und Ueberſättigung der Säure durch Ammoniak, durch ſalzſ. Kalk niedergeſchlagen, und der phosphorſ. Kalk wiederholt ausgewaſchen, nachdem man ihm zum

---

*) Gehlens Journal. VII. 582.

Abſetzen in der verſchloſſenen Flaſche hinlänglich Zeit gegeben. Der Berechnung zufolge iſt es ein baſiſches Salz, nehmlich $\ddot{M}n^2\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}h + \ddot{F}e^2\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}h$.

2) Kohlenſaures Manganoxydul. Roth Braunſteinerz. Das Manganoxydul kömmt mit Kohlenſäure verbunden ohne bedeutende Beimiſchung von Kieſelerde vor. Durch gelindes Glühen läßt ſich die Kohlenſäure austreiben. Wird dieſe Operation in einem zugedeckten Tiegel oder auch in einer kleinen Retorte, die mit dem Glasapparate zum Auffangen des kohlenſauren Gaſes verbunden iſt, vorgenommen, ſo kann das Manganoxydul keinen Sauerſtoff anziehen, und man erhält durch Wiegen unmittelbar ſein Gewicht. Der Gewichtsabgang beim Glühen kann zugleich vom Waſſer mit abhängen. Man beſtimmt daher die Kohlenſäure für ſich noch beſonders durch Auflöſen des Foſſils in hinlänglich ſtarker Salpeterſäure von 1270—1300 ſpecifiſchem Gewichte. Das Verhältniß der Kohlenſäure und des Oxyduls, wie es von Lampadius *) angegeben iſt, 48 M. gegen 49 Kohlenſäure, ſtimmt indeſſen mit der Proportionenlehre nicht überein.

3) Kieſelmangan. Doppelverbindung aus Kieſelmangan mit kohlenſaurem Mangan. Silicate und Silico-Carbonate des Mangans.

Es ſind neuerlich verſchiedene Abänderungen von Manganerzen unterſucht worden, die ſämmtlich das Manganoxydul mit Kieſelerde und neben derſelben auch mit Kohlenſäure verbunden enthalten. Da die Kieſelerde ſehr beſtimmte Verhältniſſe gegen das Manganoxydul beobachtet, ſo ſind ſie als wahre chemiſche Verbindungen, als Silicate, und nicht als bloße Gemenge von

---

*) Prakt. chem. Abhandl. III. 239.

Manganoxydul und Kieſelerde zu betrachten. Der ſehr veränderliche Gehalt des kohlenſ. Manganoxyduls, das ſich in den meiſten derſelben befindet, läßt es indeſſen zweifelhaft, ob dieſes nicht bloß eingemengt iſt. Wir verdanken vorzüglich Brandes *) und Dumenil **) eine genauere Unterſuchung derſelben. Zum Aufſchließen war Glühen mit dem 4fachen Gew. kohlenſäuerlichen Natrons vollkommen hinreichend, und dieſe Methode hat ſelbſt Vorzüge vor dem Schmelzen mit Aetzkali, welches leicht einen Hinterhalt von Mangan behält, während im erſten Falle nach dem Aufweichen mit Waſſer faſt alles Mangan als Oxyd unaufgelöſt bleibt, ſich aber in gezukkerter Salpeterſäure mit Hinterlaſſung von etwas Eiſenoxyd vollkommen und leicht auflöſt. Die weitere Trennung vom Eiſenoxyd und Alaunerde, welche dieſe Erze gewöhnlich beigemiſcht enthalten (doch von letzterer gewöhnlich nur Spuren), geſchieht nach den oft erwähnten Vorſchriften. Die grüne, braune und ſchwarze Farbe, welche dieſe Silicate an der Oberfläche zeigen, ſcheint von einer an der Oberfläche erfolgten ſtärkeren Oxydation des Manganoxyduls abzuhängen.

Brandes hat dieſe Silico-Carbonate nach dem Sauerſtoffgehalte der Baſe (des Oxyduls) und der Säuren (der Kohlenſäure und Kieſelerde) zu berechnen geſucht, woraus ſich dann einfache Silicate, Biſilicate und Triſilicate ergaben. Doch hat er in ſeiner Berechnung der Carbonate das von John aufgeſtellte Verhältniß zum Grunde gelegt, das unrichtig iſt. Die Auflöslichkeit der Silico-Carbonate in bloßer Salzſäure, wobei ſelbſt die Kieſelerde in die Auflöſung mit überging, und erſt bei Ver-

---

*) Schw. XXVI. S. 203.

**) Gilbert N. F. XXX. S. 84 und XXXI. 190.

dünnung der concentrirten Auflöſung mit vielem Waſſer ſich ausſchied, ſcheint einigermaßen zu beweiſen, daß wenigſtens dieſe Manganerze keine bloßen Gemenge, ſondern chemiſche Verbindungen des Carbonats mit dem Silicate ſind.

XV. Kobalt.

373. b. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Röthlichgrau, von ſchwachem Metallglanz, ziemlich hart, ſehr ſpröde, von bald feinkörnigem bald blättrigem Gefüge von 8,7 nach Lampadius, von 8,538 ſpec. Gew. nach Taſſärt, 7,811 nach Dalton, ſchmilzt bei 180° W. leichter als Eiſen. Iſt auch im reinſten eiſenfreien Zuſtande magnetiſch.

An der feuchten Luft oxydirt es ſich nicht in der gewöhnlichen Temperatur, dagegen in ſehr hoher Temperatur, indem es ſich entzündet, und mit rother Flamme brenn

Es bildet zwei ſehr beſtimmte Oxyde, und eine weniger ſcharf beſtimmte Mittelſtufe, die eine Verbindung beider zu ſeyn ſcheint.

1) Kobaltoxyd, grünlich hellgrau, pulverig nach Prouſt, wenn es durch Glühen des kohlenſauren Kobaltoxyds in einer Retorte bereitet wird. Wird daſſelbe dagegen aus den Kobaltauflöſungen durch Alkalien niedergeſchlagen, ſo erſcheint es mehr blau (erſtes oder blaues Oxyd nach Thenard).

2) Kobalthyperoxyd, ſchwarz, fein pulverig. Es wird durch gelindes Glühen des erſteren beim Zugange der Luft erhalten. Bei ſtärkerem Glühen wird es

zerſetzt, indem es Sauerſtoffgas abgiebt, und Kobaltoxyd zurückläßt.

3) Seladongrünes Oxyd, nach Berz. eine Verbindung eines Antheils Oxyd mit zwei Antheilen Hyperoxyd. Man erhält es beim Aufſetzen des friſch gefällten blauen Oxyds an die Luft. Auch erhält man es, wenn man durch eine Kobaltauflöſung Ammoniakgas mit atmosphäriſcher Luft gemengt, durchſtreichen läßt, in welchem Falle durch die feine Zertheilung des Oxyds die Anziehung des Sauerſtoffs aus der atmosphäriſchen Luft begünſtigt wird.

Eine noch höhere Oxydationsſtufe von Kobaltſäure, auf welche einige Erſcheinungen hindeuten, iſt noch problematiſch.

Vor dem Löthrohr verändert ſich das Oxyd nicht. Vom Borax wird es leicht aufgelöſt, und färbt die Perle auch in höchſt geringer Menge ſchön ſmalteblau, in größerer Menge ſo dunkel, daß ſie ſchwarz erſcheint. Mit Phosphorſalz giebt es bei derſelben Menge eine heller blaue Perle.

Mit dem Waſſer bildet das Oxyd ein bräunlich rothes pulveriges Hydrat. Man erhält es nach Prouſt am leichteſten, wenn man ſalpeterſ. Kobaltauflöſung in kochendes, mit Kali verſetztes Waſſer tropfenweis fallen läßt, unter fortwährendem Sieden geht dann die Farbe durchs Violette (Verbindung des blauen Oxyds mit rothem Hydrat) ins Roſenrothe, und der vorher flockige Niederſchlag wird mehr pulverig.

Das beſte Auflöſungsmittel für das Kobalt iſt die Salpeterſäure und die Salpeterſalzſäure, doch löſen auch verdünnte Schwefelſäure und Salzſaure unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas das Kobalt auf. Die unauflöslichen Kobaltſalze ſind pfirſichblüthroth, auch die aus ih-

ren Auflöſungen kryſtalliniſch dargeſtellten von ſatter rother Farbe. Die ſauren Kobaltauflöſungen ſind in verdünntem Zuſtande ſämmtlich von rother Farbe von verſchiedenen Nuancen, namentlich karmeſinroth. Die ſalzſ. Kobaltauflöſung wird beim Concentriren indigblau, und nur bei Verunreinigung mit Nickel auch nur zu einem ſehr geringen Theil, oder von Eiſen jedoch nur bei größerer Menge, grün *).

Sie werden gefällt:

1) durch kein Metall (nach Taſſärt ſoll Zinn aus einer ſalzſ. Kobaltauflöſung ſchwarzes Kobaltoxyd (?) niederſchlagen, und die Auflöſung eine violette Farbe annehmen);

2) durch fixe ätzende Alkalien smalteblau als fein zertheiltes Oxyd, das beim Kochen der Flüſſigkeit roſenroth wird (Hydrat), und beim Ausſetzen an die Luft ſeladongrün (Oxyd-Hyperoxyd). Enthält die Kobaltauflöſung arſenige oder Arſenikſäure, ſo erſcheint Anfangs ein roſenrother Niederſchlag, und der darauf folgende iſt violett (Gemenge von arſenigſaurem Kobaltoxyd und K. O.);

3) durch ätzendes Ammoniak gleichfalls smalteblau, wieder auflöslich in einem Ueberſchuſſe des Ammoniaks mit Anfangs Mahagonifarbe, die ins heller-

---

*) Nach Prouſt ſoll man jedoch auch eine ſchön grüne Auflöſung erhalten, wenn man ſchwarzes Kobaltoxyd in Salzſäure auflöſt, und noch oxydirt ſalzſ. Gas durch die Auflöſung ſtreichen läßt. Daß die grünen ſympathetiſchen Dinten von einem Rückhalte von Eiſen oder Nickel abhängen, und daß die reinen Kobaltauflöſungen ſtets eine blaue ſympathetiſche Dinte geben, fand auch Beigel (Gilb. 1822. II. S. 109).

rothe übergeht *), letzteres wohl durch Anziehung von Kohlenſäure;

4) durch kohlenſaure Alkalien blaß pfirſichblüthroth (auch wohl blaßblau), als kohlenſ. Kobaltoxyd, nur in einem ſehr großen Ueberſchuſſe des Fällungsmittels wieder auflöslich **);

5) durch kohlenſ. Ammoniak eben ſo, aber viel leichter auflöslich in einem Ueberſchuſſe deſſelben mit ſchöner, faſt johannisbeerrother Farbe;

6) durch kleeſ. Alkalien pfirſichblüthroth bis zur 1000fachen Verdünnung;

7) durch blauſ. Eiſenkali mit einer Mittelfarbe

---

*) Ich habe mehrere Verſuche angeſtellt, um das Verhalten des Kobaltoxyds gegen das Ammoniak aufzuklären, da hierüber noch Widerſprüche ſtatt finden. Mir ſcheint eine höhere Oxydation des Kobalts erforderlich zu ſeyn, um ſich im Ammoniak aufzulöſen. Wenn man eine ſalpeterſ. oder ſalzſ. Kobaltauflöſung, die man vorher aufgekocht und in einem wohl verſchloſſenen Glaſe hat erkalten laſſen, in eine Retorte gießt, deren Ende durch eine unter einem Winkel gebogene Röhre in Oel taucht, und nun durch die Oeffnung im Bauch der Retorte vorſichtig Ammoniak über die Auflöſung bringt, ſogleich verſchließt, und dann umſchüttelt, um die Niederſchlagung zu bewirken, ſo löſt ſich der Niederſchlag nur allmählig auf, und das Oel ſteigt in der Röhre in die Höhe. Säure zu der ammoniakaliſchen Auflöſung hinzugefügt, ſcheidet ſeladongrünes Oxyd ab. Die Auflöſung dieſes Oxyds im Ammoniak iſt mehr braunroth, die des kohlenſauren Kobaltoxyds im kohlenſ. Ammoniak karmeſinroth.

**) Kopp erhielt indeſſen aus der Auflöſung des natürlichen ſehr reinen ſchwefelſ. Kobaltoxyds durch kohlenſ. fixe Alkalien einen perlgrauen, durch kohlenſaures Ammoniak einen blauen, durch ätzendes Ammoniak einen berggrünen, nach einiger Zeit graulich grün werdenden Niederſchlag.

zwiſchen dem Apfelgrünen und Grasgrünen nach Berz. grünlich, bald grauroth werdend (nach Gmelin bräunlich gelb (?) *);

8) durch Hydrothionſäure bei vorwaltender Säure nicht verändert, durch hydrothionſaure Laugenſalze ſchwarzbraun, ſelbſt noch bei 200000facher Verdünnung **);

9) durch Galläpfeltinctur gelblich weiß.

Das Kobaltoxyd iſt eine ziemlich wirkſame Salzbaſe, und ohngeachtet daſſelbe beſonders im fein zertheilten Zuſtande und als Hydrat ziemlich ſchnell Sauerſtoff aus der Atmosphäre anzieht, gerade ſo wie das Manganoxydul, ſo ſind doch ſeine Salzverbindungen auch im aufgelöſten Zuſtande eben ſo permanent wie die des Mangans.

374. Quantitative Beſtimmung.

Der einzige ſichere Berechnungspunkt für den Ge-

---

*) Kaſtner will mit blauſ. Kali (ſoll darunter blauſ. Eiſenkali oder einfaches blauſ. Kali verſtanden werden?) aus einer ſalpeterſ. Auflöſung einen hellbraunen Niederſchlag erhalten haben. Berliner Jahrbücher V. S. 366. Die Veränderung der grünen Farbe in die rothe leitet Berzelius von Waſſeranziehung ab.

**) Nach Taſſärt ſoll der Niederſchlag in einem Ueberſchuſſe des hydrothionſ. Kali wieder auflöslich ſeyn. Dieſem widerſprechen aber meine, ſo wie Berz. Verſuche (Schw. Neue Folge II. S. 156). Gegen reine Hydrothionſäure verhalten ſich die Kobaltauflöſungen wie die Nickelauflöſungen. Iſt überſchüſſige Säure vorhanden, ſo bewirkt der Schwefelwaſſerſtoff keinen Niederſchlag, aber wohl in neutralen Auflöſungen, doch ſetzt die frei werdende Säure demſelben ſehr bald Gränzen. Daſſelbe bemerkte auch Veſt bei Vergleichung ſeines neuen Metalls mit Kobalt. — Doch finde ich den Niederſchlag in den Kobaltaufl. mehr ſchwarz, nicht rothbraun.

halt an Kobaltmetall iſt das Hyperoxyd. Um es in dieſen Zuſtand zu verſetzen, wird das Oxyd aus ſeiner ſalpeterſauren Auflöſung durch ätzendes Kali niedergeſchlagen, und im Platintiegel hinlänglich lange Zeit geglüht, bis es in ein vollkommen ſchwarzes Pulver verwandelt iſt. Es darf nicht zu heftig geglüht werden, weil es ſonſt leicht wieder durch Verluſt von Sauerſtoff in den Zuſtand des Oxyds zurückgeht. Um das Hyperoxyd um ſo ſicherer zu erhalten, kann man auch den Niederſchlag wieder in Salpeterſäure auflöſen, zur Trockne abrauchen und das ſalpeterſ. Salz in gelinder Glühhitze zerſetzen.

100 des Hyperoxyds = 71,10 Metall.
100 — — = 90,30 Oxyd.
100 des Oxyds = 78,68 Metall.

Döbereiner ſchlägt das Verfahren vor, das Kobalt aus dem kleeſauren Kobaltoxyd metalliſch darzuſtellen, auf welches wir beim Nickel zurückkommen werden (Schw. XXVII. S. 160). Man kann das kleeſaure Kobaltoxyd, unter welcher Form man in einigen Fällen das Kobaltoxyd darſtellt, durch Verbrennen in einem offenen Tiegel gleichfalls in Hyperoxyd verwandeln.

375. Scheidung des Kobalts vom Arſenik, Eiſen und Schwefel. Zerlegung des Kobaltglanzes und Speißkobalts.

Die Abſcheidung des Kobalts im ganz reinen Zuſtande und die genaue Beſtimmung der übrigen Beſtandtheile, mit welchen es in den Kobalterzen vorkömmt, iſt eines der ſchwierigen Probleme der analytiſchen Chemie. Dieß gilt insbeſondere für ſeine Verbindungen mit Arſenik, Schwefel und Eiſen. Klaproth *) hat eine

*) Beiträge II. 302.

Analyſe des Tunaberger Glanzkobalts geliefert, in welcher der größte Theil ſeines Schwefelgehalts dieſem ſonſt ſo geübten Analytiker entgangen war, wie Stromeyer*) durch eine wiederholte Analyſe gezeigt hat. Bloßes Röſten ſcheint nicht hinreichend, um allen Arſenik zu verjagen, ohngeachtet Klaproth durch dieſes Verfahren ſeinen Zweck vollſtändig erreicht zu haben glaubte; ohngeachtet er 200 Gran des Glanzkobalts zuerſt mit 100 Gran Kohlenſtaub in einem flachen Tiegel geröſtet und noch zweimal, jedesmal mit 50 Gr., daſſelbe wiederholt hatte, bis er keine Spur von verdampfendem Arſenik mehr gab, ſo bekam er doch als Rückſtand 44 pC., während Stromeyer nach ſeiner Methode nur 33,1 pC. erhielt. Stromeyer hat bis jetzt ſein Verfahren bei der Analyſe dieſer Kobalterze nicht umſtändlich bekannt gemacht, jedoch einige ſich darauf beziehende wichtige Bemerkungen mitgetheilt, auf die ich gleich zurückkommen werde. Dagegen hat Berzelius **) eine ſehr lehrreiche Anleitung zur Analyſe der Nickelerze beſchrieben, die vollkommen anwendbar iſt auf die Zerlegung der mit den Nickel-Erzen in ihrer Zuſammenſetzung ſo genau übereinſtimmenden Kobalterze. Nach dieſen Datis und mit Rückſicht auf die ſchätzbaren Arbeiten Prouſt's ***) und Taſſärts ****), des erſten, der hierin die Bahn gebrochen hat, und Thenards †), ſo wie nach meinen eigenen Verſuchen mit dem Speißkobalt will ich diejenigen Me-

---

*) Götting. gel. Anz. 1817. 72tes Stück.

**) Schw. N. F. II. 156.

***) Gehlens N. J. d. Ch. und Ph. 3. 410.

****) Scherer's Journ. 3. 555.

†) Scherer 10. 422.

thoden kurz würdigen, die am ſicherſten zum Ziele führen.

1) Zerlegung durch verdünnte Salpeterſäure. Bei Anwendung derſelben wird der größte Theil des Arſeniks bloß in arſenige Säure verwandelt, und ein Theil davon bleibt ſchon als ſolche, bei der Auflöſung mit dem Schwefel vereinigt im Rückſtande, und beim Abrauchen der Auflöſung ſondert ſich ein neuer anſehnlicher Theil davon aus. So erhielt Kl. von 100 Gran des Glanzkobalts bei Auflöſung in Salpeterſäure einen Rückſtand von 16½ Gran, beſtehend in kleinen, weißgrauen, glänzenden Körnern, welche mit Waſſer gekocht ſich bis auf 1½ Gran auflöſten, von welchen auf einem heißen Scherben ½ Gran Schwefel abbrannte, mit Hinterlaſſung eines Grans Kobaltoryd (?). Beim neuen Abrauchen der Auflöſung ſchieden ſich abermals 30 Gran in weißen kryſtalliniſchen Rinden aus, die ſich bei weiterer Unterſuchung als reine arſenige Säure verhielten *). Da jedoch nicht aller weiße Arſenik auf dieſe Weiſe ausgeſchieden wird, ſo thut man am beſten, ohne vorher abzurauchen, die arſenige Säure durch einen Strom von Schwefelwaſſerſtoff als Operment niederzuſchlagen. Dieß Verfahren ſcheint auch Stromeyer angewandt zu haben, indem er bemerkt, daß die Scheidung des Arſeniks vom Eiſen ſich nur dadurch bewerkſtelligen laſſe, indem dieſes Metall bei der Fällung der Arſenikſäure mit Bleiſalzen immer als arſenikſaures Salz mit niederfalle. Dieſe Bemerkung deutet jedoch zugleich die Vorausſetzung an, daß das Arſenik zum Theil wenigſtens in vollkommene Arſenik-

*) In meinen Verſuchen mit dem Speißkobalt verhielt ſich dieſer Abſatz jedoch nicht als ganz reiner weißer Arſenik, ſondern ſchien einen Hinterhalt von Eiſen zu haben.

ſäure verwandelt worden ſey; dieſe aber läßt ſich bekanntlich nicht durch Schwefelwaſſerſtoff ausſcheiden, vergl. oben §. 361. den Pharmakolith, und eben hierin liegt eine faſt unüberſteigliche Schwierigkeit in dieſer Methode *). Ich überzeugte mich von dieſer theilweiſen Verwandlung in Arſenikſäure durch meine eigenen Verſuche, und auch Berzelius bemerkt, daß wider ſein Erwarten bei ähnlicher Behandlung der arſenikaliſchen Nickelerze ſich ein Theil des Metalls in Arſenikſäure verwandelt habe **). Ehe man die arſenige Säure durch Schwefelwaſſerſtoffgas niederſchlägt, muß man jedoch erſt die durch die Oxydation des Schwefels gebildete Schwefelſäure durch ſalpeterſauren Baryt ausſcheiden, und den etwa überſchüſſig zugeſetzten Baryt durch Schwefelſäure abtrennen. In Anſehung der Berechnung des Arſeniks aus dem gebildeten Operment macht Berz. auf einen wichtigen Umſtand aufmerkſam. Da nehmlich das in der Auflöſung befindliche Eiſenoxydſalz ſich zum Oxydulſalze reducirt, wobei Schwefel niedergeſchlagen wird, auch während der ganzen Operation eine Portion Schwefelwaſſerſtoffgas in der Berührungsfläche mit der atmosphäriſchen Luft zerſetzt wird und Schwefel abgiebt, ſo würde dieſer auf doppelte Weiſe hinzukommende Schwefel den Arſenikgehalt zu groß machen, wenn man die ganze Menge als Schwefel-Arſenik berechnete.

---

*) Ich mache bei dieſer Gelegenheit auf den Vorſchlag Kaſtner's aufmerkſam, die arſenige Säure ſowohl als die Arſenikſäure durch oxydulirtes ſalzſaures Zinn zu kaſtanienbraunem Arſenikoxydul (?) zu fällen. Ich habe noch nicht Zeit gehabt, den Vorſchlag genau zu prüfen (vergl. deutſches Jahrb. d. Ph. V. S. 366.

**) a. a. O. 176.

Man löſt daher den Niederſchlag, den man vorher wohl gewaſchen und ſcharf getrocknet hat, mit Behutſamkeit in kauſtiſchem Ammoniak auf, wobei Schwefel zurückbleibt, den man vorſichtig trocknet, und vom Gewichte des Ganzen abzieht. Der Reſt wird dann als Operment zu Arſenik berechnet. — Die nun ſo von der Schwefelſäure und arſenigen Säure befreite Auflöſung wird mit ein wenig Salpeterſäure verſetzt, und damit gekocht, um das Eiſenoxydul (denn die erſte Auflöſung in Salpeterſäure reicht zur vollkommenen Oxydation nicht zu) in Oxyd zu verwandeln. Bei der ſo weit ganz gleichen Zerlegungsweiſe der Arſenikſchwefelhaltigen Nickelerze ſchlug Berz. nunmehr durch Ammoniak nieder, und löſte das mit niedergefallene Nickeloxyd durch Ueberſchuß von Ammoniak wieder auf, glühte das unaufgelöſt gebliebene Oxyd, löſte daſſelbe in Salzſäure auf, neutraliſirte die Flüſſigkeit bis zur angehenden Trübung mit Ammoniak, und ſchlug mit bernſteinſaurem Ammoniak nieder, welches bernſteinſaures Eiſen fällte, das in einem offenen Gefäße calcinirt das Eiſenoxyd zurückließ, das jedoch mit kohlenſ. Natron vor dem Löthrohre geprüft noch einen Arſenikgehalt ankündigte. Die Auflöſung, aus welcher das Eiſen abgeſchieden war, wurde der ammoniakaliſchen Auflöſung des Nickeloxyds beigemengt, und durch Zuſatz von kohlenſäuerlichem Kali bis zur gänzlichen Verjagung des Ammoniaks digerirt und niedergeſchlagen, der Niederſchlag geglüht, das ſo erhaltene Oxyd in Salzſäure aufgelöſt, und die Auflöſung zur Trockne abgedampft, um alle überſchüſſige Säure zu verjagen, worauf die zurückgebliebene Salzmaſſe beim Wiederauflöſen in Waſſer ein weißes Pulver zurückließ, welches ſich als neutrales arſenikſaures Eiſen verhielt. Die bekannte Miſchung deſſelben ließ darnach

die Menge des Eiſens und Arſeniks berechnen und durch Abziehen von der ganzen Menge des erhaltenen Oxyds erhielt man die Menge des Nickeloxyds und damit des Metalls. Unſtreitig läßt ſich dieſes Verfahren ganz unverändert auch bei Zerlegung jener Kobalterze anwenden, für die es vollkommen, wie für die Nickelerze, wie auch Stromeyer bemerkt, gilt, da durch das Ammoniak die Scheidung des Eiſens vom Kobalt nicht vollſtändig erfolgt, indem der durch das Fällungsmittel in der eiſenhaltigen Kobaltſolution entſtandene Niederſchlag jedesmal einen bedeutenden Antheil Kobalt enthalte, während in der rückſtändigen Flüſſigkeit ſtets Eiſen hinterbleibe. Wenn man mit der Sorgfalt wie Berz. zu Werke geht, ſo wird man von einem genauen Reſultate nicht ſehr weit entfernt ſeyn, und es iſt bloß der kleine Rückhalt von Arſenik in dem durch bernſteinſaures Ammoniak gefällten Eiſen, der einen, wenn gleich unbedeutenden Irrthum veranlaſſen könnte.

2) Zerlegung durch Königswaſſer.

Schneller zum Ziele gelangt man auf dieſem Wege, wo man das Arſenik in vollkommene Arſenikſäure verwandelt. Bei Behandlung jener Kobalterze damit wird ſtets ein Antheil Schwefel ausgeſchieden, den man auf einem Scherben verbrennt. Den Rückſtand behandelt man von neuem mit Königswaſſer, was ſich dann nicht auflöſt, iſt gewöhnlich etwas Kieſelerde. In der Auflöſung beſtimmt man die Menge der Schwefelſäure durch ſalzſauren Baryt. Nun kann man zweierlei Wege einſchlagen — der erſte iſt der von Berzelius gewählte, der ſelbſt wieder eine Abänderung zuläßt:

a) Nachdem man den etwa überſchüſſig zugeſetzten Baryt durch Schwefelſäure ausgeſchieden hat, werden

die Oxyde durch überſchüſſig zugeſetztes Kali gefällt, der Niederſchlag abgeſchieden, mit ſiedend heißem Waſſer wohl ausgewaſchen und in Salzſäure aufgelöſt. Aus der mit kauſtiſchem Ammoniak überſättigten Auflöſung wird ſich dann baſiſches arſenikſaures Eiſenoxyd ausſcheiden, das man glüht, um ſeine Menge zu beſtimmen, worauf man es mit kauſtiſchem Kali behandelt, und dadurch in überbaſiſches arſenikſaures Eiſenoxyd verwandelt. Da nun Berzelius den Gehalt deſſelben an Eiſenoxyd beſtimmt hat, ſo kann man die Menge des letztern beſtimmen, und zieht man dieſe von dem Gewichte des zuerſt erhaltenen ab, ſo erfährt man die Menge der Arſenikſäure. Die ammoniakaliſche kobalthaltige Flüſſigkeit (oder bei Zerlegung der gleichen Nickelerze die nickelhaltige Flüſſigkeit) wird dann durch cauſtiſches Kali gefällt, und ſo das Kobaltoxyd *) (oder Nickeloxyd) ausgeſchieden. Die ſämmtliche Arſenikſäure findet ſich nun theils in der Flüſſigkeit, aus welcher man durch cauſtiſches Kali die Oxyde niedergeſchlagen hat, zu welcher man die Auslaugewaſſer derſelben hinzufügt, und in der Flüſſigkeit, aus welcher man zuletzt das Kobaltoxyd ausgeſchieden hat. Nun kann man die Arſenikſäure auf eine doppelte Art ausſcheiden, entweder:

aa) daß man eine beſtimmte Menge Eiſen in Salpeterſäure auflöſt, dieſe ſalpeterſaure Eiſenoxydauflöſung zu der mit Salpeterſäure verſetzten Auflöſung des arſenikſauren Kalis hinzumiſcht, und nun durch überſchüſſiges Ammoniak alles Eiſenoxyd mit der Arſenik-

---

*) Berzelius ſetzt voraus, daß das Kobaltoxyd nicht vollſtändig niedergeſchlagen werde, da aber dieſes im kauſtiſchen Kali nicht auflöslich iſt, ſo iſt an ſeiner Abſcheidung bei gehörigem Ueberſchuſſe und Aufkochen nicht zu zweifeln.

ſäure verbunden niederſchlägt und glüht. Da man nach der Menge des aufgelöſten Eiſens unter Abzug von ½ pC. Kohle die Menge des Eiſenoxyds genau beſtimmen kann, ſo darf man nur dieſe von dem Gewichte des ganzen geglühten Niederſchlags abziehen, um die Menge der Arſenikſäure und damit des Arſeniks zu erfahren; oder man fällt

bb) mit eſſigſaurem Blei zu arſenikſaurem Blei. Dieſes muß aber dann noch weiter zerlegt werden, weil ſich gewöhnlich ein kleiner Antheil ſalzſaures Blei und arſenikſaures Eiſen dabei befindet. Daher würde ich der Methode aa den Vorzug geben.

b) Ein anderes Verfahren, das vielleicht ſchneller zum Zwecke führt, möchte dieſes ſeyn. Nachdem man die Schwefelſäure abgeſchieden hat, ſchlägt man das Kobalt, Eiſen und etwaige Kupfer durch hydrothionſaures Ammoniak nieder. Dieſe Methode iſt bei den Nickelerzen nicht anwendbar, weil das Schwefelnickel ſich im Ueberſchuſſe des Fällungsmittels wieder auflöſt, aber ſehr wohl bei den Kobalterzen. Den Niederſchlag löſt man nun in Salpeterſalzſäure auf, ſchlägt das Kobalt- und Eiſenoxyd durch cauſtiſches Kali nieder, und trägt den noch feuchten Niederſchlag in flüſſige Kleeſäure, welche (ein zuerſt von Tupputi vorgeſchlagenes Verfahren, Eiſen vom Kobalt zu trennen) das Eiſenoxyd (und einen etwaigen kleinen Antheil von Kupferoxyd) auflöſen, und das Kobalt als unauflösliches kleeſaures Kobaltoxyd (von dem ſich nur ein nicht in Betracht kommender Antheil aufgelöſt hat) zurücklaſſen wird, das man durch Verbrennen in einem offenen Tiegel in Hyperoxyd verwandelt. Aus der Flüſſigkeit, welche die Arſenikſäure enthält, ſchlägt man dann dieſe, nachdem man durch Auf-

kochen den Schwefelwaſſerſtoff verjagt hat, durch Eiſen auf die unter aa angegebene Weiſe nieder.

3) Zerlegung durch oxydirt-ſalzſaures Gas.

Dieſe Zerlegungsweiſe iſt eine Bereicherung der analytiſchen Chemie, die wir Berz. verdanken. Ich muß indeſſen, was das Detail betrifft, auf jenen intereſſanten Aufſatz, den kein Analytiker ungeleſen laſſen wird, verweiſen. Indeſſen zweifle ich, daß ſie bei der Umſtändlichkeit und den mannigfaltigen Cautelen, die dabei zu beobachten ſind, wenn ihr Erfolg vollſtändig ſeyn ſoll, Eingang finden werde, da man durch die Methoden 1 und 2 mit einer Schärfe, die für die Analyſen hinreicht, gewiß auch ſeinen Zweck erreicht. Die Hauptſache beſteht darin, daß man über das Erzpulver, das ſich in einer kleinen aus einer Barometerröhre geblaſenen Glas-Kugel befindet, während es durch eine Weingeiſtflamme unter der Kugel erhitzt wird, recht trocknes oxydirt ſalzſaures Gas, das man zu dieſem Behuf auf die bekannte Weiſe aus einem angemeſſenen Apparate entwickelt und zuvor durch ſalzſauren Kalk leitet, ſtreichen läßt. Das oxydirtſalzſaure Gas verflüchtigt mit ſich den Schwefel und Arſenik, in Form einer orangefarbigen Flüſſigkeit, und ſetzt ſie in dem Waſſer einer mit dem Apparate verbundenen Flaſche ab, wo ſie bis auf einen Antheil Schwefel, der ſich zuſammenballt, durch nachherige Digeſtion mit Hülfe der oxydirten Salzſäure, die vom Waſſer abſorbirt wird, in Schwefelſäure und Arſenikſäure verwandelt werden. Durch eine kleine Zwiſchenkugel iſt dafür geſorgt, daß das ſalzſaure Eiſenoxyd, das ſich zugleich ſublimirt, nicht ſo weit gelangt. Bei hinlänglich langem und langſam geführtem Durchſtreichen des oxydirtſalzſauren Gaſes ſoll die Abſcheidung des Schwefels und Arſeniks vollſtändig ſeyn.

Die Formel für den Glanzkobalt iſt $CoS^4 + CoAs^2$, oder es ſind zwei Atome Kobalt mit 4 Atomen Schwefel und zwei Atomen Arſenik vereinigt; der Speißkobalt iſt dagegen eine Verbindung von Arſenik-Kobalt mit Arſenik-Eiſen, und in einigen Abänderungen zugleich mit Schwefel-Eiſen im Maximum.

$CoAs + FeAs$ (grauer Speißkobalt)

$FeAs^2 + 3\ CoAs^2 + FeS^4$ (weißer Speißkobalt).

376. Natürliche Kobaltoxyde. Trennung des Kobalts vom Mangan.

Die natürlichen Kobaltoxyde ſcheinen mehr als Gemenge, denn als wirkliche chemiſche Verbindungen mit andern Oxyden in der Natur vorzukommen. Doch ſcheint das Braunſteinoxyd hievon eine Ausnahme zu machen, das mit dem Kobaltoxyde eine ſehr innige Verbindung eingeht, und ſehr ſchwer davon zu trennen iſt. Dieß erfuhr beſonders Klaproth *) in der Analyſe des kobaltiſchen Braunſteinerzes von Rengersdorf in der Oberlauſitz. Er verſuchte die Scheidung durch wiederholtes Abziehen von Salpeterſäure, um das Mangan in Trit-Oxyd zu verwandeln, und Wiederauflöſen in verdünnter Salpeterſäure, aber das Kobaltoxyd hatte einen bedeutenden Antheil Manganoxyd in die Auflöſung mit ſich gezogen. Ohne Zweifel erreicht man ſeinen Zweck am ſicherſten durch Auflöſen in Salzſäure oder Salpeterſäure, Verjagen der überſchüſſigen Säure, und Niederſchlagung durch arſenikſaures Kali, wo das arſenikſaure Kobaltoxyd als eine ſehr ſchwer auflösliche Verbindung niederfallen wird. Auch möchte dieſe Trennung auf ähnliche Weiſe wie die des Kobalts vom Eiſen durch Digeſtion mit einer Auflöſung von Kleeſäure bewerkſtelligt

---

*) Beiträge II. 308.

werden können, da das kleeſaure Manganoxyd gleichfalls ſehr auflöslich iſt.

377. Natürliche Kobaltſalze. Kobaltvitriol. Kobaltblüthe.

Von Kobaltſalzen kommen in der Natur zwei vor, das ſchwefelſaure Kobalt, oder der natürliche Kobaltvitriol, und das arſenikſaure Kobaltoxyd oder die Kobaltblüthe.

a) Kobaltvitriol. Die Zerlegung ergiebt ſich von ſelbſt. Die Miſchung des natürlichen weicht ſehr auffallend von der des künſtlichen ab. Kopp *) fand 38,71 Kobaltoxyd, 19,74 Schwefelſäure und 41,55 Waſſer. Berzelius giebt die Miſchung des künſtlich bereiteten zu 48,34 O. und 51,66 Schwefelſäure an. Die Formel für den erſtern würde demnach $\ddot{C}o\,\dddot{S}$, und er würde verglichen mit dem künſtlichen ein baſiſches Salz ſeyn. Damit ſtimmt nun aber ſeine leichte Auflöslichkeit im Waſſer nicht gut zuſammen.

b) Arſenikſaures Kobaltoxyd. Kobaltblüthe. Die Analyſe iſt von Bucholz **) auf eine einfache Weiſe unternommen worden, indem er erſt durch Glühen das Waſſer beſtimmte und aus der ſalpeterſ. Auflöſung durch eſſigſaures Blei die Arſenikſäure zu arſenikſaurem Blei, und nachmals das Kobaltoxyd durch kohlenſaures Kali niederſchlug. Er machte dabei zuerſt die Beobachtung, daß das arſenikſaure Blei ſehr auflöslich in Salpeterſäure ſey, und daß zu ſeiner gänzlichen Abſcheidung die Verjagung der überſchüſſigen Säure durch Abrauchen erforderlich ſey. Die von ihm gefunde-

*) Gehl. J. VI. 157.

**) Gehl. J. IX. S. 308.

nen Verhältniſſe der Beſtandtheile ſtimmen mit denen, welche Berzelius vom Arsenias sesquicobalticus angiebt, ſehr nahe überein. Es iſt ein baſiſches Salz; das Zeichen iſt:

$\ddot{Co}^3 \dddot{As}^2$ oder auf 3 Theile Oxyd kommen zwei Theile Säure.

378. Legirungen des Kobalts. Pigmente der Alten.

Das aus ſeinen Erzen dargeſtellte Kobalt iſt nur mit Mühe vollkommen rein darzuſtellen. Vorzüglich ſind es Arſenik und Eiſen, welche es verunreinigen — ſeltener wohl Nickel, da man in den Kobalterzen bis jetzt keinen Nickel gefunden hat. Ueber die Trennung von beiden erſten Metallen iſt ſchon oben gehandelt worden. Wenn man arſenikaliſches und zugleich eiſenhaltiges Kobalt durch Königswaſſer vollkommen oxydirt, ſo erhält man eine Auflöſung, aus welcher beſonders unter Mitwirkung der Wärme die Kleeſäure das Kobaltoxyd zu kleeſaurem ganz reinem Kobaltoxyde niederſchlägt, aus welchem man, in eine unten zugeſchmolzene Glasröhre gebracht, durch die bloße Weingeiſtlampe das Kobalt metalliſch darſtellen kann.

Ob **Kobaltoxyd** das Färbende von Gläſern, Paſten ſey, (denn auch Kupferoxyd kann blaue Farben den Paſten und Gläſern mittheilen), läßt ſich durch einen einfachen Verſuch entſcheiden. Davy *) fand bei Gelegenheit der Unterſuchung der Pigmente der Alten es hinreichend, ſolche Gläſer mit einem Alkali zu ſchmelzen, und dann mit Salzſäure zu digeriren, wo man, wenn Kobaltoxyd der blauen Farbe zum Grunde lag, die be-

*) Gilb. 52. S. 1.

kannte ſympathetiſche Dinte erhalten wird, (die Schriftzüge mit der ſalzſauren Auflöſung auf Papier werden nehmlich, da ſie vorher nicht merklich ſichtbar waren, über Kohlenfeuer grün, oder wohl auch (wenn nehmlich die Flüſſigkeit gar keinen Hinterhalt von Eiſen oder Nickel hat) blau. Bei dieſer Gelegenheit führt Davy nach Marcet an, daß die ſalzſaure Kobaltauflöſung durch Schwefelſäure bleibend grün gemacht werde, welches ich indeſſen nicht richtig finde.

XVI. Nickel.

379. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Von einer Mittelfarbe zwiſchen ſilberweiß und ſtahlgrau, ſtark glänzend, ſehr hart, vollkommen ſtreck- und dehnbar, von hackigem Bruch, das geſchmolzene von 8,279 nach Richter, von 8,38 nach Tupputi, das Geſchmiedete von 8,666 nach R., von 8,82 nach T., läßt ſich ſchweißen, ſoll ſtrengflüſſiger als Mangan ſeyn *), wird vom Magnet gezogen, und iſt ſelbſt des Magnetismus in einem hohen Grade fähig.

An der Luft oxydirt ſich das Nickel nicht, ſelbſt nicht an der feuchten bei gewöhnlicher Temperatur; in der Glühhitze überzieht es ſich nach Tourte mit einem grünlichgrauen Oxyd, nach Tupputi oxydirt es ſich bei längerem Glühen größtentheils zu einer braunen ſpröden Maſſe, die noch vom Magnet gezogen wird und vielleicht

*) In kleinen Quantitäten ſcheint es doch keine ſehr große Hitze zu erfordern, da Döbereiner den von der Zerſetzung des kleeſauren Nickels zurückbleibenden aſchgrauen metalliſchen Rückſtand in einer kleinen Glasröhre ſchon über der Spirituslampe zur Metallſtange ſchmelzt. Schw. XXVI. 384.

ein Suboxyd iſt. Es iſt auf zwei beſtimmten Oxydationsſtufen darſtellbar:

1) als Oxyd (O. niccolicum), ein dunkelaſchgraues (nach Berthier olivengrünes) nicht magnetiſches Pulver, das man am beſten durch Glühen des kohlenſauren Nikkeloxyds bei abgehaltenem Zutritt der Luft erhält.

2) als Hyperoxyd (Superox. niccolicum), ſchwarz, von muſchlichem Bruch, im Waſſer vertheilt dunkelbraun erſcheinend, durch gelindes anhaltendes Erhitzen des kohlenſauren Nickel-Oxyds beim Zutritt der Luft darſtellbar, auch durch Zerſetzung des ſalpeterſauren Nickel-Oxyds in einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen geht. Ein Sub-Oxyd des Nickels und ein Nickel-Oxydul, das von erbſengelber Farbe aus ſublimirtem ſalzſ. Nickel-O. durch cauſtiſches Kali dargeſtellt werden ſoll, ſind noch problematiſch. Ein zweites Hyper-Oxyd, das Thenard durch Waſſerſtoff-Hyper-Oxyd auf dieſelbe Weiſe wie das Kupferhyperoxyd dargeſtellt hat, und eine ſchmutzig hellgrüne Farbe beſitzt, iſt wohl nur ein Hydrat des gewöhnlichen Hyper-Oxyds.

Vor dem Löthrohre in der äußern Flamme verändert ſich das Oxyd nicht. Vom Borax wird es leicht zu einem dunkelgelben oder röthlichen Glaſe aufgelöſt, das beim Abkühlen gelb, oder beinahe farblos wird. Mehr Oxyd giebt ein Glas, das nach dem Abkühlen klar dunkelroth wird. In der Reductionsflamme wird dieſe Farbe zerſtört, und das Glas wird graulich von fein zertheiltem metalliſchen Nickel. Mit dem Phosphorſalze verhält es ſich faſt auf gleiche Weiſe, nur iſt das Glas nach dem Abkühlen noch farbloſer. Mit viel Soda zieht es ſich in die Kohle, und nach dem Zerreiben der Kohle und Abſchlämmen bleiben kleine weißglänzende metalliſche Theile zurück, die vom Magnet begierig angezogen werden. —

Das Oxyd geht mit dem Waſſer eine Verbindung zu Hydrat ein, das meiſtens in apfelgrünen voluminöſen Flocken erſcheint.

Das Nickel wird leicht von der verdünnten Schwefelſäure und Salzſäure unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas, und von der Salpeterſäure unter Entwickelung von Salpetergas aufgelöſt. Bloß das Oxyd bildet Salze.

Die Nickelſalze ſind im entwäſſerten Zuſtande gelb oder fahlgelb, im waſſerhaltenden ſmaragd- oder apfelgrün, wenn nicht die Säure (wie z. B. die Chromſäure) ſelbſt gefärbt iſt. Die auflöslichen ſchmecken ſüßlich herb, hintennach metalliſch ſcharf, die unauflöslichen ſchmecken weniger metalliſch. Die auflöslichen neutralen röthen alle ein wenig Lackmus. Die im Waſſer aufgelöſten einfachen Nickelſalze werden

1) durch kein Metall metalliſch niedergeſchlagen, (als baſiſches Salz) durch Zink theilweiſe unter Fällung von grünen Flocken zerſetzt, bis ſich ein Doppelſalz von Zink- und Nickel-Oxyd gebildet hat, durch Eiſen und Kupfer nicht zerſetzt;

2) gefällt durch ätzende fixe Alkalien blaßgrün, in einem Ueberſchuſſe nicht wieder auflöslich;

3) durch ätzendes Ammoniak blaßgrün, in einem Ueberſchuſſe mit ſapphirblauer Farbe wieder auflöslich, die an der Luft durch Anziehung von Kohlenſäure grün wird;

4) durch kohlenſaures Kali und Natron blaßgrün, in einem Ueberſchuſſe derſelben nur bei großer Concentration ein wenig auflöslich;

5) durch kohlenſaures Ammoniak blaßgrün, in einem Ueberſchuſſe mit blaugrüner Farbe auflöslich;

6) durch Kleeſäure auch bei überſchüſſiger Säure der Auflöſung des Nickelſalzes in grünlichweißen Flokken — durch kleeſaures Ammoniak nicht fällbar, wahrſcheinlich weil ſich ein Doppelſalz bildet *);

7) durch blauſaures Eiſenkali grünlichweiß **) (nach Tupputi weißgelblich, etwas ins Grüne ſich ziehend, und in einem Ueberſchuſſe von Ammoniak im erſten Augenblicke mit ſchmutziger Roſenfarbe ſich auflöſend und bald darauf in glänzenden kryſtalliniſchen Blättchen von falbgelber Roſenfarbe ſich abſcheidend);

8) durch Galläpfeltinctur ſchmutzigweiß, bei einem Ueberſchuſſe derſelben wieder verſchwindend, durch Zuſatz von überſchüſſigem Ammoniak als reichlicher dunkelfahlgelber Niederſchlag wieder zum Vorſchein kommend;

9) durch Hydrothionſäure aus den Auflöſungen in vegetabiliſchen Säuren faſt gänzlich fällbar mit dunkelbrauner, in ſehr vertheiltem Zuſtande mit grüner Farbe — aus den, ſo viel möglich neutralen Auflöſungen in Mineralſäuren nur zu einem kleinen Theil — durch hydrothionſaure Alkalien aus allen Auflöſungen vollkommen, doch in einem Ueberſchuſſe derſelben wieder auflöslich. (Tupputi hält den Niederſchlag für hydrothionſaures Nickel-Oxyd, ohne entſcheidende Beweiſe dafür zu geben — er ſcheint vielmehr Schwefel-Nickel zu ſeyn, wofür ſich auch Berz. entſcheidet).

Das Nickel-Hyperoxyd löſt ſich in Schwefel- und Salpeterſäure unter Entwicklung von Sauerſtoffgas, in Salzſäure unter Entwicklung von oxydirter Salzſäure auf.

*) So verhielt ſich wenigſtens eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Nickel-Oxyd, welche $\frac{1}{10}$ davon enthielt.

**) Einige Chemiker nennen dieſen Niederſchlag auch weiß, wie z. B. Faraday (Gilberts Ann. LXII. S. 82.), Grotthuß, und Berzelius weiß, ſich ins Gelbgrüne ziehend.

380. Quantitative Beſtimmung.

1) Man ſchlägt das Nickel-Oxyd durch ätzende fixe Alkalien als Hydrat nieder, und ſetzt daſſelbe im bedeckten Tiegel einer ſtarken Rothglühhitze aus, wodurch es in Oxyd verwandelt wird;

$$100 = 78{,}71 \text{ Metall.}$$

2) Man ſchlägt es durch kohlenſaure Alkalien nieder und verwandelt das kohlenſaure Oxyd gleichfalls durch Glühen in einfaches Oxyd.

Döbereiner *) empfiehlt die Kleeſäure zu ſeiner Abſcheidung — dieſe ſoll eine ſo mächtige Verwandtſchaft zum Nickel-Oxyde ausüben, daß ſie daſſelbe ſelbſt den ſonſt mächtigern Säuren, der Schwefelſäure, Salpeterſäure, Arſenikſäure, (wenn man das arſenikſaure Nickeloxyd vorher in Salpeterſäure aufgelöſt hat) entreißt. Dieſe Trennung geſchehe zwar nicht augenblicklich bei niedriger Temperatur, aber ſchnell, wenn Wärme mitwirke, und die Auflöſung mit vielem Waſſer verdünnt ſey, wenn in ihr die genannten Säuren ſehr vorwalten, farblos. Das kleeſaure Nickel-Oxyd wird trocken in einer unten zugeſchmolzenen Glasröhre der Einwirkung einer Spirituslampe ſo lange ausgeſetzt, bis die hellbläulichgrüne Farbe ganz verſchwunden und in aſchgrau verwandelt iſt. Dieſer Rückſtand ſoll metalliſches Nickel ſeyn. Man ſoll 28 pC. erhalten. Tupputi erhielt dagegen beim lange fortgeſetzten Erhitzen in einem (bedeckten?) Platintiegel eine grüne Subſtanz, die jedoch auf die Magnetnadel wirkte, und die er daher für Metall mit etwas Oxyd bedeckt, oder damit verbunden (Suboxyd?) hält.

*) Schw. XXVII. 160.

381. Trennung des Nickels vom Kobalt, Eiſen und Kupfer.

Das Nickel zeigt in vielen ſeiner chemiſchen Verhältniſſe eine große Aehnlichkeit mit dem Kobalt. Das meiſte, was daher über die Zerlegung der Kobalterze oben angeführt wurde, findet hier unbedingt ſeine Anwendung. Nur ergiebt ſich eben damit die Schwierigkeit, das Nikkel vom Kobalt zu trennen, von welcher Trennung wier bei dieſem letzteren noch nicht gehandelt haben. Die merkwürdige Eigenſchaft des Nickels, gleich dem Eiſen Magnetismus anzunehmen, hat den Scharfſinn und Eifer der Chemiker vorzüglich aufgeregt, Methoden zur Darſtellung eines recht reinen Eiſen- und Kobalt-freien Nickels ausfindig zu machen. Nachdem auch hierin Bergmann *) die Bahn gebrochen, haben ſich vorzüglich Richter **), Bucholz ***), Thenard †), Prouſt ††), Tourte †††) Verdienſte um dieſen Gegenſtand erworben; die vollſtändigſte Arbeit verdanken wir indeſſen Tupputi *]. Ganz neuerlich haben Laugier **], Berthier ***] und vorzüglich Berzelius †] die analytiſche Chemie mit wichtigen Erfahrungen in dieſer Hinſicht bereichert.

---

*) Opuscula 2. 231, 3. 459 und 4. 374.

**) Gehl. N. Allg. Journ. 2. 61 u. 3. 244 u. 444, u. 5. 699.

***) Gehl. N. Allg. J. 2. 282 u. 3. 201.

†) ebend. 4. 281.

††) Gehl. J. d. Ch. u. Ph. III. 435.

†††) ebend. 7. 442.

*] Ann. de Ch. 78. 133. u. 79. 153.

**] Trommsdorfs N. J. d. Ph. III. 2. 93.

***] Schw. 28. 148. und Trommsd. N. J. V. 1. 195.

†] Schw. J. N. F. II. 156.

1) Scheidung des Nickels vom Kobalt. Wenn man die Nickelerze entweder nach der åltern Methode zerlegte (ſ. u.), oder auch bei Anwendung der von Berzelius fůr dieſe Erze empfohlenen Zerlegungsart durch Chlorine, die ganz mit derjenigen bei den Kobalterzen angefůhrten übereinſtimmt, bleibt zuletzt das Nickel mit dem Kobalt verbunden, und die Trennung dieſer beiden von einander macht nun vollends eine neue und faſt die unůberſteiglichſte Schwierigkeit. Folgende Methoden ſind dazu in Vorſchlag gebracht werden:

a) Prouſt grůndete ſeine Methode der Trennung auf die verſchiedene Auflöslichkeit der Doppelſalze, welche jene beiden Metalle durch Hůlfe des Kalis mit der Schwefelſåure geben. Zur Ausfůhrung derſelben werden beide Oxyde aus der ſalpeterſ. Auflöſung, in welcher ſie ſich befinden, durch fixe åtzende oder kohlenſ. Alkalien gefållt, der erhaltene Niederſchlag in Schwefelſåure aufgelöſt, mit einer hinlånglichen Menge von ſchwefelſ. Kali verſetzt und abgeraucht, wo dann zuerſt das Doppelſalz aus Nickel, Kali und Schwefelſåure herauskryſtalliſirt, das man zerreibt und wiederholt mit kaltem Waſſer abwåſcht; man raucht abermals ab, ſondert von neuem das ſich herauskryſtalliſirende Salz und behandelt es eben ſo, und ſetzt das Abrauchen ſo lange fort, bis die Flůſſigkeit roſenrothe Kryſtalle abſetzt. An der ſchönen ſmaragdgrůnen Farbe erkennt man, daß das Nickelſalz rein iſt. Es leuchtet von ſelbſt ein, daß man auf dieſe Weiſe allerdings dahin gelangen kann, ſich ein recht reines Nickelſalz und daraus reines Nickelmetall zu verſchaffen, daß aber dieſe Methode keine Schårfe gewåhrt, wenn davon die Rede iſt, bei Analyſen von Nickelerzen den Kobaltgehalt genau zu beſtimmen. Kleine Antheile von Kobalt laſſen ſich auf dieſe Weiſe nicht trennen, und es möchte kaum anzunehmen ſeyn, daß die rückſtåndige

Mutterlauge ganz frei von Nickel ſey. Doch kann dieſe Methode, wo beide Metalle in einem großen Verhältniſſe vorhanden ſind, ſehr annähernde Reſultate geben.

b) Thenards Methode. Er fällt beide Oxyde durch ätzendes oder kohlenſ. fixes Laugenſalz, bringt ſie dann feucht mit oxydirter Salzſäure oder noch beſſer mit oxydirt ſalzſaurer Kalkerde in Berührung, um ſie in Hyperoxyde zu verwandeln, worauf das cauſtiſche Ammoniak zwar das Hyperoxyd des Nickels, aber nicht des Kobalts auflöſe; die Auflöſung des Nickels geſchieht unter Entwickelung von Luftblaſen (von Stickgas?), ohne Zweifel in Folge einer Zerſetzung des Ammoniaks. Thenard verbürgt die Genauigkeit dieſer Methode. In der Ausführung wird ſie doch manche Schwierigkeiten haben, und ſie muß alſo bequemern nachſtehen.

Sehr ähnlich dieſer Methode iſt die von Hiſinger nnd Berzelius früher angegebene, die beiden Oxyde in Salpeterſäure aufzulöſen, zur Trockne abzurauchen und im Platintiegel zu glühen, wo ſich das Nickeloxyd desoxydiren, das Kobaltoxyd aber als Hyperoxyd zurückbleiben wird. Eine Miſchung von ätzendem und kohlenſ. Ammoniak wird dann das Nickeloxyd auflöſen, das Kobalthyperoxyd unaufgelöſt laſſen. Das Unſichere dieſer Methode liegt darin, daß wenn man zu heftig glüht, das Kobalthyperoxyd in Oxyd zurückgeht.

c) Philips Methode. Sie beſteht darin, beide Oxyde durch cauſtiſches Ammoniak niederzuſchlagen, in einem Ueberſchuſſe deſſelben wieder aufzulöſen, die Auflöſung mit vielem Waſſer zu verdünnen, und nachher kauſtiſche Kalilauge hinzuzuſetzen, ſo lange ſich Nickeloxyd niederſchlägt, worauf Kobaltoxyd zurückbleibt, wovon die Auflöſung roth gefärbt iſt. Berzelius fand dieſe Methode vorzüglich anwendbar, giebt aber dabei folgen-

de Cautelen. Je größer der Gehalt an Kobalt, um ſo mehr muß die Auflöſung verdünnt ſeyn, die Verdünnung muß mit gekochtem, ſo viel möglich luftleerem Waſſer geſchehen, weil, ſo wie ſich das Kali der Säuren bemächtigt, und das Kobaltoxyd nur in Ammoniak aufgelöſt iſt, dieſes auf Koſten der Luft in der Flüſſigkeit ſich hyperoxydirt, wobei ſich eine Portion von Hyperoxyd mit dem Nickeloxyd ausſcheidet. Je concentrirter die Auflöſung, um ſo leichter trifft dieß ein, und es geſchieht alſo auch eher, wenn man von einer größeren Menge Kobaltoxyd eine geringere Menge Nickeloxyd abſcheiden will, als wenn der Fall umgekehrt iſt. Nach Abſcheidung des Nickeloxyds wird dann das Kobaltoxyd aus der ammoniakhaltigen Flüſſigkeit durch Abdampfen erhalten, wobei das Ammoniak verfliegt und das Oxyd, welches in Kali nicht auflöslich iſt, ſich überoxydirt, und ſich mit ſchwarzer Farbe völlig niederſchlägt.

d) Laugiers Methode. Man behandelt die aus der bereits vom Arſenik, Kupfer u. ſ. w. befreiten Auflöſung durch kohlenſäuerliches Natron niedergeſchlagenen Oxyde des Kobalts und Nickels (welchen bei dieſer Art der Zerlegung gewöhnlich dann noch das Eiſenoxyd beigemiſcht iſt) mit Sauerkleeſäure, welche das Eiſenoxyd auflöſt und die Oxyde in kleeſaure, ſelbſt in einem Ueberſchuß von Säure nicht merklich auflösliche Salze verwandelt, löſt dieſe, nachdem ſie vorher getrocknet und pulveriſirt worden ſind, dann in cauſtiſchem Ammoniak, das mit ſeinem anderthalbmaligen Volumen Waſſer verdünnt ſeyn kann, unter Mitwirkung gelinder Wärme auf, und ſtellt die Auflöſung an die Luft zur Abdampfung, wobei ſich ein kobaltfreies Nickelſalz abſetzt, und das Kobaltſalz in der Auflöſung zurückbleibt. Richtig bemerkt indeſſen Berz., daß dieſe Methode (ſo wie auch die von Prouſt) ſich zwar ſehr gut

zur Bereitung von kobaltfreiem Nickeloxyd (und noch mehr von nickelfreiem Kobaltoxyd), aber nicht zu einer analytiſchen Methode eigne, weil die letzten Portionen der beiden Oxyde ſich nicht gut trennen. Laugier ſelbſt bemerkt nehmlich, daß wenn ſich aus der Anfangs blauen Auflöſung allmählig das grüne Nickelſalz in Häutchen auf der Oberfläche und in nadelförmigen zarten Büſcheln auf dem Boden und an den Wänden des Glaſes abſetze, zwar nach 3 Tagen die nun dunkelroth gefärbte Flüſſigkeit ganz nickelfrei war, man dagegen mehr Mühe habe, das Nickel im reinen Zuſtande zu erhalten, indem das kleeſaure Nickel, beſonders dasjenige, welches auf der Oberfläche Häutchen bildet, bei ſeinem Abſcheiden einen Theil Kobalt mit ſich fortreiße. Laugier ſchreibt nun freilich vor, es drei oder viermal allein mit dem Ammoniak zu behandeln, und es, ſobald es abgeſetzt iſt, in kochendem Waſſer zu waſchen. Es iſt indeſſen nicht wohl einzuſehen, wie auf dieſe Weiſe nicht wieder ein Theil des Nickelſalzes mit in die Auflöſung übergehen ſollte.

Die von Berz. vorgeſchlagene Methode, die Trennung dadurch zu bewirken, daß man in der Kälte nach und nach kohlenſäuerliches Kali hinzufügt, wodurch nehmlich erſt das Kobalt ausgeſchieden werden wird, kann zwar benutzt werden, um ſich reines Nickel zu verſchaffen; aber kann in analytiſcher Hinſicht zu keinem genauen Reſultate führen.

2) Scheidung des Nickels vom Eiſen.

Die Trennung des Nickels vom Eiſen hat keine Schwierigkeiten, ſie geſchieht vollkommen auf dieſelbe Weiſe, wie die des Kobalts vom Eiſen (ſ. oben §. 375). Die Methode, welche Kopp vorſchlägt, eiſenhaltiges Nickel mit Königswaſſer zu digeriren, durch Ammoniak

beide zu fällen, wo bei der Ueberſättigung mit demſelben das Nickeloxyd allein wieder aufgelöſt werde, giebt durchaus kein genaues Reſultat, da das Eiſenoxyd einen Theil Nickeloxyd zurückhält, auch ein Theil Eiſenoxyd in die Auflöſung mit übergeht. Eher wäre die Methode anwendbar, nach welcher man auch Mangan vom Eiſen trennt, nehmlich erſt alles Eiſenoxyd aus der ſalpeterſauren Auflöſung in der Kälte durch kohlenſäuerliches Kali niederzuſchlagen, wobei man alle die Cautelen zu beobachten hat, die oben beim Mangan angegeben worden ſind. Insbeſondere muß in dieſem Falle ein Säureüberſchuß da ſeyn, das Fällungsmittel nur allmählig zugeſetzt und jedesmal fleißig umgerührt, und ſo lange fortgefahren werden, bis die Farbe kein Eiſen mehr anzeigt, und die Auflöſung etwa 12 Stunden hingeſtellt werden, damit das etwa im Anfange ausgeſchiedene Nickeloxyd ſich wieder auflöſen möge. Berthier hat auch dieſes Verfahren empfohlen, um das Nickel vom Kobalt zu trennen, indem letzteres zuerſt niederfällt. Man kann auf dieſe Weiſe allerdings ſich eine kobaltfreie Nickelauflöſung verſchaffen, aber zu einem ſtrengen analytiſchen Reſultate iſt ſie nicht anwendbar.

3) Scheidung des Nickels vom Kupfer.

Wenn man Nickeloxyd und Kupferoxyd aus ihrer ſauren Auflöſung durch Ammoniak niedergeſchlagen und in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels wieder aufgelöſt hat, ſo kann man durch Zuſatz von ätzendem Kali erſt das Nickeloxyd ausſcheiden — das Kupferoxyd bleibt dann noch aufgelöſt. — Auch der Schwefelwaſſerſtoff kann dazu dienen, das Nickel vom Kupfer zu trennen, wenn man nur dafür ſorgt, daß Säureüberſchuß vorhanden iſt, und die Säure zu den ſtärkeren Mineralſäu-

ren gehört. Endlich kann man auch das Kupfer im metalliſchen Zuſtande durch Eiſen ausſcheiden.

382. Natürliche Nickelverbindungen. Kupfernickel oder Arſeniknickel, und Nickelglanz oder Arſenik, Schwefelnickel. Trennung vom Arſenik, Schwefel und Antimon.

Das Nickel bildet ganz analoge Erze wie das Kobalt. Das ſogenannte Kupfernickel iſt das Analogon des Speißkobalts, und der von mir zuerſt näher unterſuchte und beſtimmte Nickelglanz das Analogon des Kobaltglanzes. Eben ſo ſtimmt der Nickelocher mit dem Erdkobalt und die Nickelblüthe mit der Kobaltblüthe überein. Alles was beim Kobalt ſo ausführlich über die Zerlegung jener Erze geſagt wurde, findet durchaus ſeine Anwendung auf die Nickelerze. Alle Vorarbeiten, um Arſenik und Schwefel abzuſcheiden, ſind durchaus dieſelben. Kupfer, Eiſen werden eben ſo abgeſchieden. Am Ende kann nur noch Kobalt mit dem Nickel verbunden ſeyn, deſſen Trennung bereits angeführt worden.

Berthier hat neuerlich das Kupfernickel von Allemont unterſucht. Da ſein Verfahren einiges Eigenthümliche, von dem bei den Kobalterzen angegebenen Abweichende hat, ſo mag ſeine Analyſe der Vollſtändigkeit wegen hier einen Platz finden *).

Das Erz wurde nach und nach mit Salpeterſäure übergoſſen, und damit zwei Tage lang gekocht; es löſte ſich gänzlich auf. Nachdem die Auflöſung mit Waſſer verdünnt worden, ſo ſchied ſich ein weißer Niederſchlag aus. Dieſer war arſenikſaures Antimon. Dieß Salz wurde mit ſeinem 4fachen Gewicht Aetzkali im

---

*) Schw. 28. 155.

Silbertiegel erhitzt, und dann mit ſiedendem Waſſer behandelt, worauf es ſich mit Hinterlaſſung eines kleinen Antheils Nickeloxyd auflöſte. Die Flüſſigkeit wurde mit Salpeterſäure gekocht, und ein weißer Niederſchlag erhalten, der arſenikſaures Antimon war. Um dieſe beiden Subſtanzen zu ſcheiden, wurde der weiße Niederſchlag in Salzſäure aufgelöſt, die Auflöſung zur Trockne abgedampft und der Rückſtand wieder in Waſſer gelöſt, worauf ſich ein reichlicher Niederſchlag von Antimonoxyd abſchied. Nach neuer Abdunſtung und Wiederauflöſung ſchlug ſich noch eine kleine Menge Antimon nieder, und die davon abgetrennte Flüſſigkeit wurde nun nicht mehr durch Schwefelwaſſerſtoff getrübt. Nach Abzug des Antimonoxyds vom Gewichte des weißen Niederſchlags ergab ſich die Menge der Arſenikſäure. Die ſalpeterſ. Auflöſung, woraus bei Verdünnung mit Waſſer ſich das arſenikſaure Antimon abgetrennt hatte, wurde nun mit kohlenſäuerlichem Natron im Ueberſchuß verſetzt, wodurch ein lichteapfelgrüner Niederſchlag ſich bildete, beſtehend aus arſemikſ. Nickeloxyd und ein wenig arſenikſaurem Kobaltoxyd. In einem Silbertiegel mit Kali zerſetzt zeigte es ſich beſtehend als aus nahe gleichen Theilen Arſenikſäure und Nickeloxyd. Der kleine Hinterhalt von Kobaltoxyd im Nickeloxyd wurde nach Laugiers Methode gefunden.

Da die Flüſſigkeit, aus welcher das arſenikſ. Nikkel abgeſchieden noch Arſenikſäure enthalten konnte, ſo wurde eine beſtimmte Menge in Salzſäure aufgelöſtes Eiſenoxyd zugeſetzt, und darauf durch kohlenſ. Natron von neuem ſeine Fällung bewirkt. Der Niederſchlag ergab nach dem Glühen für die Menge des zugeſetzten Eiſenoxyds eine Gewichtsvermehrung, die als Arſenikſäure in Rechnung gebracht wurde. — Aus der rückſtändigen

Auflöſung wurde nun durch ſalpeterſ. Baryt noch die Schwefelſäure ausgeſchieden, und als Schwefel berechnet.

Das Reſultat war:	Arſeniknickel	0,8855
	Arſenikkobalt	0,0035
	Schwefelantimon	0,1000
		0,9890

Und für das eigentliche Kupfernickel, wenn man die beiden andern Beſtandtheile als zufällig betrachtet:

Nickel	45,1
Arſenik	54,9
	100.

was mit dem von Stromeyer erhaltenen Reſultate genau übereinſtimmt. Die Trennung des Nickels vom Arſenik aus ihrer gemeinſchaftlichen Auflöſung in Salpeterſäure durch Schwefelwaſſerſtoff iſt aus demſelben Grunde wie beim Kobalte nicht anwendbar, weil in dieſem Falle ſtets auch ein Antheil Arſenikſäure gebildet worden iſt, die ſich auf dieſe Art nicht ausſcheiden läßt. Eben ſo wenig führt die Anwendung des hydrothionſ. Ammoniaks zum Ziele (wo man etwa erwarten könnte, daß bloß der Nickel ausgeſchieden und die arſenige Säure und Arſenikſäure mit dem Ammoniak in Verbindung bleiben würde), weil nicht bloß das Schwefel-Nickel durch das überſchüſſig zugeſetzte Fällungsmittel aufgelöſt, ſondern auch durch eine beſondere Verwandtſchaft des Nickels in der Fällung ſelbſt ſich eine Verbindung von Schwefel-Nickel und Arſenik-Nickel bildet, und alſoder Niederſchlag nich frei von Arſenik iſt. Dagegen iſt die Methode, den Arſenik durch Digeſtion mit Königswaſſer erſt in vollkommene Arſenikſäure zu verwandeln, eine Auflöſung von ſalzſaurem Eiſenoxyd hinzuzufügen, und dann die freie Säure durch kohlenſäuerliches Natron abzuſtumpfen, ganz ſicher zur vollkommenen Abtrennung

der Arſenikſäure unter der Form von arſenikſaurem Eiſen, und wenn ſonſt kein Eiſen mit im Spiele war, ſo kann man aus der Menge des geglühten Niederſchlags und des zugeſetzten Eiſen=Oxyds auch die Menge der Arſenikſäure mit Genauigkeit beſtimmen. Um ganz ſicher zu ſeyn, daß alle Arſenikſäure ausgeſchieden ſey, muß man ſo viel ſalzſ. Eiſen=Oxyd zugeſetzt haben, daß der Niederſchlag am Ende bei allmählig zugeſetztem kohlenſ. Natron eine braunrothe Farbe zeige.

383. **Natürliches Nickeloxyd, und Nikkelſalze.** Trennung des Nickeloxyds vom Kalk und der Talkerde.

Der apfelgrüne oder grünlichweiße (auch wohl ſchon mehr grasgrüne auf dem Nickelglanz) Beſchlag, welcher ſich auf den Nickelerzen, ſowohl dem Kupfernickel als dem Nickelglanz, befindet, ſcheint ſtets ein Produkt der Zerſetzung derſelben zu ſeyn und iſt, wie vorzüglich durch Stromeyers und Berthiers Analyſe bewieſen worden iſt, arſenikſ. Nickeloxyd. Ob es auch natürliches reines Nickeloxyd gebe, iſt bis jetzt unentſchieden. Berz. führt ein ſolches auf. Nach Berthier würde die Analyſe ſehr einfach ſeyn, indem man dieſe Nickelblüthe mit dem anderthalbfachen Gewichte Kali im Silbertiegel ſchmelzt, wodurch die Arſenikſäure entzogen wird. Die weitere Zerlegung geſchieht dann auf die eben angegebene Weiſe, und zeigt dann einen Antheil an Kobaltoxyd. Auch hier ſtimmen Berthiers und Stromeyers Reſultate auf das genaueſte überein. Nach der Proportionenlehre berechnet iſt dieſes natürliche arſenikſ. Nickeloxyd kein neutrales, ſondern ein baſiſches, und zwar wie die Kobaltblüthe ein Arsenias sesquiniccolicus:

$$\ddot{Ni}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}^2.$$

Die Trennung des Nickeloxyds von andern Erden möchte in gewiſſen Fällen durch die gewöhnlichen Zerlegungsmittel ihre Schwierigkeiten haben, da, wie Berz. bemerkt, das Nickeloxyd gleichſam die Rolle einer Säure ſpielt und ſich mit jenen Erden genau verbindet. So wird Baryt, Kalk, Talkerde, Thonerde, durch Ammoniak zugleich mit dem Nickeloxyd niedergeſchlagen, und dieſe Verbindungen können durch cauſtiſches Ammoniak nicht zerlegt werden, auch ſind ſie unauflöslich im Waſſer. Das Nickeloxyd findet ſich, die Rolle einer Säure ſpielend, in überwiegendem Verhältniſſe, nur gegen Thonerde und Eiſenoxyd verhält es ſich hiebei mehr als baſiſcher Körper. Jene Baſen können ſich unter dieſen Umſtänden leicht verſtecken. Man entdeckt die Kalkerde, wenn das Oxyd in Salzſäure aufgelöſt wird, und man kohlenſ. Ammoniak zuſetzt, bis das Nickeloxyd aufgelöſt iſt, wobei die Kalkerde dann als Kohlenſäure niedergeſchlagen wird. Die Talkerde kann man nicht durch phosphorſaures Ammoniak abſcheiden, denn auch hier wird Nickeloxyd zugleich mit niedergeſchlagen, obgleich das phosphorſaure Nickel für ſich im Ammoniak auflöslich iſt. Berz. weiß kein anderes Mittel, als ihre gemeinſchaftliche Auflöſung durch hydrothionſaures Ammoniak zu fällen, und den Ueberſchuß des Fällungsmittels mit einigen Tropfen Eſſig zu zerlegen, worauf das Gemenge ſogleich filtrirt wird. Es bleibt die Talkerde allein in der Auflöſung zurück.—

384. Meteoreiſen, Meteorſteine. Künſtliche Legirungen des Nickels, Weißkupfer, Trennung des Nickels vom Zink.

Das Meteoreiſen, das theils für ſich in ganz reinen metalliſchen Maſſen vorkömmt, theils in die erdige

Maſſe der Meteorſteine eingeſpritzt iſt, zeichnet ſich beſonders auch durch ſeinen Nickelgehalt aus. Alles was in dem Bisherigen über die Trennung des Nickels von andern Körpern geſagt worden iſt, findet hier ſeine Anwendung. Die meiſten Analyſen des Meteoreiſens ſowohl als der Meteorſteine, können als ungenau betrachtet werden, weil die Trennungsart des Nickels vom Eiſen nicht ſcharf genug war. Dieß gilt insbeſondere von den Klaprothiſchen Analyſen *). Er begnügte ſich bloß, das Nickeleiſen in Salzſäure aufzulöſen, durch Ammoniak niederzuſchlagen, und in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels das Nickeloxyd wieder aufzulöſen. Hiebei mußte immer ein bedeutender Antheil Nickeloxyd beim Eiſen zurückbleiben, auf der andern Seite aber auch etwas Eiſen in die Auflöſung mit übergenommen werden, beſonders da Kl. in mehrern Fällen es verſäumte, das Eiſen durch Salpeterſäure vorher auf das Maximum zu oxydiren. Dieſelbe ungenaue Methode hat auch Wollaſton **) befolgt, nur mit der kleinen Abänderung, daß er die im Königswaſſer gemachte Auflöſung des Meteoreiſens bis zur Trockne abdampfte, dann Ammoniak hinzuſetzte, die Auflöſung wieder bis zur Trockne abdampfte, um das Eiſenoxyd dichter und von dem auflöslichen Antheil leichter trennbar zu machen, worauf dann ein neuer Zuſatz von Ammoniak das Nickeloxyd ſchnell auflöſte, und damit eine dunkelblaue (?) Auflöſung gab. Zu dieſer Auflöſung wurde nun eine kleine Menge Schwefelſäure hinzugeſetzt, und ſo viel Hitze gegeben, daß alles überſchüſſige reine ſowohl als ſalz- und ſchwefelſaure Ammoniak fortgetrieben werden mußte,

*) Beiträge IV. 98 f. und VI. 290 fg.

**) Gilb. Annalen. N. F. XXVI. S. 369.

ohne doch bis zur Trockniß abzurauchen (wir zweifeln an dem Erfolg); der Rückſtand war ſchwefelſ. Nickel, es wurde wieder in Waſſer aufgelöſt, und kryſtalliſirt. Da nun Woll. durch vorgängige Verſuche ausgemittelt hatte, daß 10 Gran Nickel 44 Gran ſchwefelſaures Nickel geben, ſo konnte danach die Menge des Nickelmetalls und aus dem Eiſenoxyd die des Eiſens beſtimmt werden. Stromeyer, der ohne Zweifel eine genauere Methode bei der Zerlegung des Nickeleiſens befolgte, fand daher auch einen etwas größern Gehalt an Nickel, als Klaproth und Wollaſton.

Da die Meteorſteine ſtets Gemenge von ſehr verſchiedenen Subſtanzen ſind, ſo ſollte man vorläufig dieſe durch mechaniſche Mittel von einander zu trennen ſuchen, wozu für die Ausſcheidung des Nickeleiſens der Magnet anwendbar iſt. Warden hat, um das Chrom und den Schwefel genauer beſtimmen zu können, ſeine Analyſe damit angefangen, daß er die pulveriſirte Maſſe in einer großen Menge Waſſer zerrührte, und einen Strom von oxydirtſalzſ. Gas durchſtreichen ließ. Mit Königswaſſer würde er denſelben Zweck erreicht haben. Um zu entſcheiden, wie viel Eiſen im metalliſchen Zuſtande und als Schwefel-Eiſen, und wie viel im bereits oxydulirten oder oxydirten Zuſtande in einem ſolchen Meteorſteine enthalten ſeyen, kann man ſich ſehr gut der Salzſäure bedienen. Man läßt das entweichende Gas durch eine ammoniakaliſche Silber-Auflöſung, womit auch der Auffang-Cylinder gefüllt iſt, ſtreichen, und beſtimmt das erhaltene Waſſerſtoffgas genau, ſo wie auch das entbundene Schwefelwaſſerſtoffgas aus der Menge des erhaltenen Schwefel-Silbers. Dieſes Schwefelwaſſerſtoffgas rechnet man als reines Waſſerſtoffgas an, um darnach die Menge des gebildeten Eiſen-Oxyduls und alſo die des Metalls zu beſtimmen. Acht

und dreißig Kubikzolle bei 28″ Par. Druck und 12° R. ſind an Aequivalent für 26 Gran metalliſches Eiſen. Die Richtigkeit dieſer Methode beruht darauf, daß die Salzſäure weder auf das metalliſche Chrom, noch nach Richter auf das metalliſche Nickel wirkt (wenigſtens nicht in der Kälte, wie auch Berz. bemerkt). Vgl. Unterſ. eines in Kurland am 12. Jul. 1820 herabgefallenen Meteorſteins. Von Grotthuß in Gilb. Annalen 1821. I. 337.

Wenn man nur mit ſehr kleinen Bruchſtücken zu thun hat, ſo muß man ſich oft nur begnügen, wenigſtens eine qualitative Analyſe vorzunehmen, und durch Reagentien die verſchiedenen Metalle darin aufzuſuchen. So ſtand z. B. Hr. Grotthuß *) nur ½ Gran von dem ſonderbaren meteoriſchen ſogenannten Papier zu chemiſchen Verſuchen zu Gebot, und doch erkannte er darin Eiſen, Mangan, Nickel, und mit einiger Wahrſcheinlichkeit auch Chrom. Salpeterſäure färbte ſich nehmlich ſafrangelb, während die ſchwarze in ihrem Anſehen dem Papier ähnliche Subſtanz ſelbſt röthlich und ſpäter gelblich ſich färbte, ein paar Tropfen der Auflöſung im Uhrglaſe abgedampft zeigten durch die herrlich rothe Farbe, welche das ſchwefelblauſaure Kali bewirkte, das Eiſen an, Ammoniak fällte aus der Auflöſung gelbliche Flocken von Eiſenoxyd mit einer Erde (Alaun- oder Talkerde), kleeſaures Ammoniak zeigte dann eine Spur von Kalk an, der Reſt der ſafrangelben Auflöſung wurde nun in einem Uhrglaſe verdunſtet, mit Ammoniak übergoſſen und erwärmt, die ammoniakaliſche Auflöſung filtrirt, um ſie von den Flocken des Eiſenoxyds zu befreien, betrug nur einen Theelöffel; ſie zeigte nach einiger Ruhe auf ihrer Oberfläche keine bräunlich ſchil-

*) Schw. XXVI. S. 332.

lernde Haut, wie es mit einer ammoniakaliſchen Manganauflöſung zu geſchehen pflegt, blauſaures Eiſenkali bewirkte einen weißen flockigen Niederſchlag *), der nach dem Eintrocknen weiß blieb, an den Rändern aber eine apfelgrüne Schattirung annahm, eine Reaction, die Wollaſton als unbezweifelt Nickel anzeigend erklärt, von der aber Grotthuß bemerkt, daß ſie noch zweideutig iſt, da Manganoxyd ſich ſogar noch leichter als Nickel im Ammoniak auflöſe, und mit dem blauſ. Eiſenkali ſich ganz eben ſo verhalte (doch aber keinen apfelgrünen Rand giebt), die aber dadurch ganz unzweideutig gemacht werden könne, daß man dieſen weißen Abſatz mit Salzſäure ſiede, wo er ſogleich ſchwarz werde, wenn er von Mangan abhänge, aber unverändert bleibe, wenn von Nickel. In dem vorliegenden Falle hatte nun zwar der weiße Niederſchlag ſeine Farbe nicht unverändert beibehalten, ſondern wurde mit concentrirter Salzſäure übergoſſen blau, zum Beweiſe, daß ſich in der ammoniakaliſchen Flüſſigkeit Eiſen befunden hatte, dieſes Blau war aber heller, als das mit Säuren behandelte reine Berlinerblau, auch konnte man an einigen Stellen weiße Flecken, die unverändert geblieben waren, bemerken — beides ein ſicheres Kennzeichen auf Nickel, — da ſich jedoch an andern Stellen auch Spuren von ſchwarzen Flecken zeigten, ſo ſchließt Gr. daraus auch auf eine Spur von Mangan. Den unzweideutigſten Beweis vom Nickelgehalt glaubt indeſſen Gr. durch den ſchwarzen Präcipitat, welchen hydrothionſaures Ammoniak bewirkte, erhalten zu haben, welchen er für Schwefelnickel erklärt. Hiergegen müſſen wir jedoch erinnern, daß

*) Auch Döbereiner fand, daß dieſe Anzeige nicht entſcheidend iſt, indem Mangan, Eiſen, Zink in Ammoniak aufgelöſt denſelben weißen Niederſchlag geben. Tr. N. J. d. Ph. IV. 1. 295.

dieſer Niederſchlag auch ſchon vom bloßen Eiſen abge-hangen haben konnte. Endlich ſchließt Gr. aus der hellgrünen Farbe, welche die vom ſchwarzen Präcipitat abfiltrirte Flüſſigkeit zeigte, auf Chromgehalt, indem die Chromſäure hiebei durch die Hydrothionſäure eine Desoxydation erleiden, und in den Zuſtand des grünen Oxyds übergehen mußte. Indeſſen konnte auch dieſe Farbe vom Nickel abhängen, da nach Tupputi eine ſehr verdünnte Auflöſung von Nickel in Hydrothionſäure mit grüner Farbe erſcheint. — Wie auch der kleinſte Rückhalt an Kobalt, den zuerſt Stromeyer *) in den Meteorſteinen nachwies, zu entdecken ſey, ergiebt ſich aus dem Obigen. Mein obiger Zweifel in Rückſicht auf die Bündigkeit der Schlußfolge aus dem ſchwarzen Niederſchlage auf Schwefel-Nickel, da derſelbe wohl auch Schwefel-Eiſen ſeyn könnte, hat ſich ſpäter vollkommen beſtätigt. Da nehmlich Grotthuß ſo wenig als Berzelius in der Aſche des ſogenannten meteoriſchen Papiers Nickel entdecken konnten, ſo unternahm Erſterer einige Verſuche zur Prüfung ſeiner frühern Behauptung, und fand, daß, wenn Salpeterſäure über Eiſen, das mit einer hinlänglichen Menge kohliger Materie vermengt iſt, bis zur Trockne abgezogen werde, ſich aus letzterer eine Art von künſtlichem Gerbeſtoff bilde, mit welchem zugleich das Eiſen mit aufgelöſt werde, wenn man den trockenen Rückſtand mit überſchüſſigem Ammoniak übergieße, und daß alsdann Hydrothion-Ammoniak ſchwarzes Schwefel-Eiſen daraus fälle (Schw. J. N. R. III. 128.).

Von Legirungen des Nickels mit andern Metallen iſt beſonders die mit Kupfer unter dem Namen Weiß-

*) Gilb. Annalen. 56. 191.

kupfer bekannte merkwürdig. Die eine Sorte, welche zu Suhl im Hennebergiſchen verarbeitet wird, beſteht bloß aus Kupfer, und Nickel, und ihre Zerlegung iſt ſehr einfach, und von Herrn Brandes nach der oben angegebenen Methode durch Schwefelwaſſerſtoff ausgeführt. Schwieriger iſt die Zerlegung einer mehr zuſammengeſetzten Legirung aus Nickel, Kupfer, und Zink (Chineſiſches Weißkupfer), weil das Nickel mit dem Zink faſt dieſelben Auflöſungs- und Fällungsmittel gemein hat. Man gelangt indeſſen zu ſeinem Zwecke, indem man nach vorheriger Abtrennung des Kupfers, beide Oxyde durch kohlenſ. Kali fällt, und dann beide in einem Deſtillations-Apparate in ſalzſaure Salze verwandelt, indem man ſalzſaures Gas hineinſtreichen läßt, und erhitzt, wobei das ſalzſaure Zink-Oxyd, das viel flüchtiger iſt, abdeſtillirt, bei welcher das ſalzſaure Nickel-Oxyd zurückbleibt.

XVII. Uran.

385. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Eiſengrau, kleine, ſchwach metalliſch glänzende Kryſtalle bildend von 9,0 ſpec. Gew. nach Bucholz, 6,44 nach Klaproth, höchſt ſtrengflüſſig. Clarke erhielt aus der Pechblende vor dem Knallgasgebläſe ein ſtahlgraues Metall, kaum von der härteſten Feile angreifbar. Nach Arfwedſon iſt es ſehr leicht reducirbar ſowohl aus dem Oxydul als aus dem Doppelſalze aus ſalzſaurem Uran-Oxydule und ſalzſ. Kali, wenn man über dieſelben, während ſie in einem angemeſſenen Apparate (gleich demjenigen bei der Zerlegung der Nickel-Erze durch Chlorine) über der Weingeiſtlampe erhitzt werden, Waſſerſtoffgas ſtreichen läßt, im erſten Falle ein leberbraunes Pulver, im zweiten Falle nach Auswaſchen des ſalzſ. Kalis kleine

octaedriſche, faſt ſchwarze, ſtark metalliſch-glänzende, im Sonnenlichte durchſichtig und rothbraun erſcheinende Kryſtalle darſtellend, die beim Pulveriſiren ein dunkelrothbraunes Pulver ohne allen Metallglanz geben. An der Luft oxydirt ſich das Uran bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und zerſetzt auch nicht das Waſſer; bis zum Glühen erhitzt entzündet es ſich wie eine Kohle, ſchwillt auf und zerfällt zu Oxydul.

Es bildet zwei ſehr beſtimmte Oxyde:

1) Uranoxydul (O. uranosum), ein zartes, ſchmutzig grünes Pulver, wenn es aus dem kohlenſ. Uran-Oxydul dargeſtellt wird, dagegen durch Aetz-Ammoniak gefällt und getrocknet, ſchwarze zuſammenhängende Stücke darſtellend, ſchwer zerreiblich, aber gleichfalls ein grünes Pulver gebend. Beſteht aus 96,443 U. und 3,557 O. oder 100 U. nehmen 3,688 O. auf.

2) Uranoxyd. Pomeranzengelbes Pulver nach Bucholz, (wahrſcheinlich kein reines Oxyd, ſondern mit einer Baſe verbunden); das ſalpeterſ. Uranoxyd wird durch die erſte Einwirkung der Hitze meinen Verſuchen zufolge erſt mennigroth, und nimmt beim heftigen Glühen in einer Hitze von 60° Wedgwood eine bräunlich grüne Farbe an, vielleicht eine Mittelſtufe, oder Oxydo-Oxydul. Nach Arfwedſon ſoll bei Zerſetzung des ſalpeterſ. Uran-Oxyds, wie vorſichtig man auch verfährt, doch nur Uran-Oxydul (?) erhalten werden, eben ſo durch Glühen des durch cauſtiſches Ammoniak niedergeſchlagenen Uran-Oxyds, indem daſſelbe durch den Waſſerſtoff des zurückgehaltenen Ammoniaks zu Oxydul reducirt werde. Arfw. beſtimmte daher den Sauerſtoffgehalt des Oxyds, indem er daſſelbe durch Ammoniak zugleich mit Blei als uranſaures Blei-Oxyd niederſchlug, und durch einen Strom von Waſ-

ſerſtoffgas in einem angemeſſenen Apparate reducirte; ſo fand Arfw. es zuſammengeſetzt aus 94,733 U. und 5,267 O. oder 100 U. nehmen 5,559 O. auf. Der Sauerſtoffgehalt im Oxyde verhält ſich alſo zum Sauerſtoffgehalt im Oxydule = 3 : 2, ein Verhältniß, welches Berz.*) ſpäter durch eine Reihe von Verſuchen beſtätigt hat. Auf Kohlen reducirt ſich das Uranoxyd vor dem Löthrohre zu ſchwarzem Oxydul. Vom Borax wird das Oxyd zu einem dunkelgelben Glaſe aufgelöſt, das im Reductionsfeuer ſchmutzig grün wird.

Mit Phosphorſalz giebt es auf Platindrath im Oxydationsfeuer ein klares gelbes Glas, deſſen Farbe bei der Abkühlung abnimmt und endlich ſtrohgelb ins Grüne ſich ziehend wird. Im Reductionsfeuer giebt es ein ſchönes grünes Glas, deſſen Farbe unter der Abkühlung noch ſchöner wird.

Auch durch einen Ueberſchuß von Soda, mit welcher es ſich in die Kohle hineinzieht, kann es nicht reducirt werden.

Das Oxydul bildet mit dem Waſſer ein grünes Hydrat, das durch die Einwirkung der Luft allmählig gelb wird.

---

*) Die Verſuche von Arfw. hatten in Anſehung des Sauerſtoffs des Oxyds keine vollkommene Uebereinſtimmung gezeigt, die einen gaben das Verhältniß zum Sauerſtoff des Oxyduls = 3 : 2, die andern = 5 : 3, da das Oxyd ſich als eine Säure gegen Baſen verhält, ſo ſchien Berz. der Analogie nach das letztere Verhältniß das wahrſcheinlichere. Er unternahm zur Entſcheidung eine Reihe von Verſuchen, vorzüglich durch Zerlegung der Doppelſalze des Uran-Oxyds, durch welche indeſſen bei Anwendung der Proportionenlehre das erſtere Verhältniß als das richtige ſich ergab. (Ann. d. Ph. 1824. II, 359.)

Das Hydrat des Oxyds hat eine ſchöne citronengelbe Farbe.

Das metalliſche Uran wird weder von der Schwefelſäure, noch von der Salzſäure, ſelbſt nicht im concentrirten Zuſtande, angegriffen, dagegen von der Salpeterſäure leicht aufgelöſt.

Die Salzſäure, Schwefelſäure, Salpeterſäure löſen ſowohl das Oxydul als Oxyd, vorzüglich leicht aber die Hydrate derſelben, auf.

Die Uranoxydulſalze ſind grün gefärbt und geben grüne Auflöſungen.

Sie werden gefällt:

1) durch ätzende fixe Alkalien graugrün, bald gelblich werdend; in einem Ueberſchuſſe unauflöslich;

2) durch ätzendes Ammoniak eben ſo;

3) durch kohlenſaure fixe Alkalien heller grün, in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels auflöslich;

4) durch kohlenſaures Ammoniak eben ſo; in einem Ueberſchuſſe von grüner Farbe leicht auflöslich;

5) durch blauſaures Eiſenkali ſchön braunroth, faſt wie Kupfer, doch nur bis zur 6000fachen Verdünnung des Uranſalzes;

6) durch Hydrothionſäure nicht verändert, durch hydrothionſaure Laugenſalze reichlich flockig, dunkelrothbraun bis zu 6000facher Verdünnung des Uranſalzes, in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe wieder auflöslich;

7) durch Galläpfeltinctur grün.

Durch Kochen mit Salpeterſäure werden die Uranoxydulſalze in Uranoxydſalze verwandelt. Sie ſind gelb

gefärbt, und geben mehr gelbe Auflöſungen. Sie ſind meiſtens kryſtalliſirbar, namentlich nach meinen Verſuchen das ſalpeterſaure in 4 oder 8ſeitigen Tafeln oder Säulen von grünlich-gelber Farbe, das ſalzſaure nach Bucholz in geſchobenen vierſeitigen Tafeln (das ſchwefelſaure konnte ich troz aller Bemühung nicht kryſtalliniſch darſtellen), nach Arfw. ſollen auch die beiden erſtern nicht kryſtalliſabel ſeyn (!). Sie ſchmecken herb, jedoch nicht metalliſch.

Sie werden gefällt:

1) durch äzende fixe Alkalien ſchmuzig (etwas bräunlich) gelb, unauflöslich im Ueberſchuſſe;

2) durch äzendes Ammoniak ſchön citronengelb;

3) durch kohlenſaure fixe Alkalien blaß citronengelb, in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels mit gelber Farbe wieder auflöslich;

4) durch kohlenſaures Ammoniak eben ſo, nach einigen Tagen ruhigen Hinſtellens kleine 4ſeitig ſäulenförmige Kryſtalle abſezend, aus kohlenſaurem Uranoxyd und kohlenſaurem Ammoniak beſtehend;

5) durch bernſteinſaure Alkalien gelb, bis zu 1000facher Verdünnung;

5 a) Weder die reine Kleeſäure, noch die kleeſauren Laugenſalze ſchlagen das Uran nieder;

6) durch blauſaures Eiſenkali dunkelroth, faſt blutroth;

7) durch Hydrothionſäure aus der gelben Farbe in die grüne verändert, jedoch nicht gefällt, durch hydrothionſaure Laugenſalze entſteht ein viel hellerer, mehr gelbbrauner Niederſchlag, wie in den Auflöſungen der Oxydulſalze, vielleicht hydrothionſaures Uranoxyd;

8) durch Gallapfeltinctur chokoladebraun.

Das Uranoxyd übernimmt auch unter Umſtänden die Rolle einer Säure, verbindet ſich mit Salzbaſen, namentlich mit Kalk, Kali, Baryt zu Salzen, und widerſteht dann auch in ſehr ſtarker Glühhitze der Desoxydation (vgl. Berz. in Schw. XXVII. S. 75. und vorzüglich: Beitrag znr nähern Kenntniß des Urans von J. A. Arfwedſon in Ann. d. Ph. 1824. II. S. 245. und Verſuche über das Uran-Oxyd und deſſen Verbindungen. Von J. J. Berzelius a. d. O. S. 359.

386. Quantitative Beſtimmung.

Da durch die neueſten Verſuche von Arfwedſon und Berzelius bewieſen zu ſeyn ſcheint, daß das Uranoxyd in einer etwas ſtärkeren Hitze ſeinen Sauerſtoff fahren läßt, und ſich zu Oxydul reducirt, dieſes letztere aber auch in der ſtärkſten Glühhitze ſich unverändert behauptet, ſo iſt der ſicherſte Punkt für die Berechnung, das Uran in den Zuſtand des Oxyduls zu verſetzen. Zu dieſem Behufe wird das Uran, in welcher Verbindung es auch vorkommen möge, durch Salpeterſäure zur endlichen Auflöſung gebracht, durch Ammoniak niedergeſchlagen, und im Silber oder Platintiegel hinlänglich geglüht. Man hat dabei ſich vorzüglich in Acht zu nehmen, daß es nicht in Verbindung mit einer feuerbeſtändigen Baſe aus ſeiner Auflöſung niedergeſchlagen werde, was leicht geſchehen kann, da es in der ſalpeterſ. Auflöſung ſich als Oxyd befindet, und in dieſem Zuſtande die unauflöslichen Baſen mit ſich fällt. In dieſem Falle entſteht ein doppelter Irrthum, einmal, daß durch die mitverbundene Baſe das Gewicht vermehrt iſt, und dann, daß durch dieſe die Desoxydation und Reduction zum Uran-Oxydul verhindert wird. Um

ſicher zu ſeyn, daß das nicht der Fall geweſen ſey, muß man daher nach dem Glühen des Oxyds jedesmal unterſuchen, ob ſich ein Theil deſſelben in verdünnter Salzſäure löſe, was immer geſchieht, wenn es mit einer fremden Baſe vermiſcht iſt. Auch die Farbe giebt ſchon eine Anzeige darauf, weil im letztern Falle das geglühte Oxyd mehr mit gelber oder pomeranzengelber, als mit grüner Farbe erſcheint. Ein Punkt, auf welchen Arfw. und Berz. in ihrer ſonſt ſo lehrreichen Arbeit nicht Rückſicht genommen haben, iſt indeſſen, ob es nicht auch eine Mittelſtufe der Oxydation beim Uran, wie beim Eiſen und Mangan, ein Oxydo-Oxydul gebe, das durch das Glühen des Oxyds erzeugt wird. Ein neuerer Verſuch, in welchem ich durch das Glühen eines vollkommen reinen Uran-Oxyds ein beinahe flohfarbenes Oxyd erhalten habe, macht mir das nicht unwahrſcheinlich.

100 Uran-Oxydul = 96,443 Metall.
— — = 101,8 Oxyd.

Eine Regel, die man beim Auswaſchen des durch Ammoniak niedergeſchlagenen und auf dem Filter geſammelten Uranoxyds zu beobachten hat, iſt, daſſelbe mit Salmiakauflöſung auszuwaſchen, weil bloßes Waſſer daſſelbe auflöſt, und die durchgelaufene Flüſſigkeit dadurch gelb und milchicht wird.

387. **Uranerze.** Natürliche Uranoxyde. Pecherz- oder Pechblende. **Uran-Ocher.** Trennung vom Eiſen, Kobalt, Kupfer, Blei, Arſenik, Schwefel, Kalk.

Das Uran iſt bis jetzt nur im oxydirten Zuſtande in der Natur gefunden worden, und zwar ſowohl als Oxydul, als auch als Oxyd, und dieſes in einer ſalzigen Verbindung.

Wir verdanken Klaproth ſowohl die Entdeckung des Urans, als die Beſtimmung der wichtigſten chemiſchen Verhältniſſe deſſelben. Seine Methode der Zerlegung der Uran-Erze, insbeſondere des Pecherzes, war aber nicht von der Art, um ganz genaue Reſultate geben zu können.

Das beſte Auflöſungsmittel für die Uran-Erze iſt die Salpeterſäure, mit dem Uranoxydul giebt ſie eine mehr grüne, mit dem Oxyde eine mehr gelbe Auflöſung. Im Uran-Pecherz findet ſich das Uran als Oxydul, ob das Eiſen und die Kieſelerde weſentlich zu ſeiner Conſtitution gehören, darüber könnte man bei dem geringen Antheile davon, den Klaproth gefunden, zweifelhaft ſeyn. Klaproth ſchied das Eiſen dadurch, daß er die ſalpeterſaure Auflöſung zur Kryſtalliſation abrauchte, die Kryſtalle abſonderte, die nicht kryſtalliſirbare Mutterlauge abdampfte, die Salpeterſäure verjagte, um das Eiſen vollkommen zu oxydiren, und nun wieder mit Salpeterſäure kochte, um das Uranoxyd auszuziehen. Genauer bewirkt man ohne Zweifel die Trennung, wenn man die Auflöſung in Salpeterſäure, nachdem man durch Kochen die vollkommene Oxydation des Eiſens bewirkt hat, durch kohlenſaures Ammoniak niederſchlägt, und das Uran-Oxyd durch einen Ueberſchuß deſſelben wieder auflöſt. Iſt Kupfer und Kobalt in der Pechblende, wie ich dann beide in einer Varietät derſelben von Johanngeorgenſtadt fand, ſo werden ſich dieſe beiden Oxyde gleichfalls im kohlenſauren Ammoniak mit auflöſen; um ſie von einander zu trennen, verwandelt man die Auflöſung durch Zuſatz von Salzſäure in eine ſaure, ſchlägt das Kupfer durch einen Strom von Schwefelwaſſerſtoff nieder, und trennt nun das Kobalt durch Kleeſäure, mit welcher das Uranoxyd eine leicht auflösliche Verbindung giebt. Was den Kobaltgehalt einer

Varietät der Pechblende von Johanngeorgenſtadt, die ſich durch ihr ſchimmerndes Anſehen von der gewöhnlichen Pechblende unterſcheidet, betrifft, ſo entdeckte ich denſelben zuerſt, als ich die ſalpeterſaure Auflöſung erſt mit Ammoniak niederſchlug, dieſes im Uebermaß zuſetzte, um das Kupferoxyd wieder aufzulöſen, die laſurblaue Flüſſigkeit nun etwas abdampfte, um Uranoxyd, das ſich mit aufgelöſt haben konnte, abzuſcheiden, nun mit Salzſäure überſättigte, einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas durchſtreichen ließ, um Kupfer abzutrennen, und dann die rückſtändige filtrirte Auflöſung abrauchte und zur Kryſtalliſation hinſtellte, wo ſich mit einem Abſatze von rothbraunem Pulver gemengt viele ſeidenartige Kryſtalle von der ſchönſten rubinrothen Farbe abgeſetzt hatten, die ich dann als ſalzſaures Kobalt erkannte. In einem andern Verſuche kryſtalliſirte auch aus der ſalpeterſauren Uranauflöſung am Ende der Kryſtalliſation das ſalpeterſaure Kobalt heraus. Bei Behandlung der Pechblende mit Salpeterſäure bleibt ein Theil unaufgelöſt, der braunroth gefärbt iſt, und bei weiterer Zerlegung ſich als ein Gemiſch von Eiſenoxyd, Kieſelerde und Schwefel zeigt. Von der Kalkerde, welche ich gleichfalls in der Pechblende fand, läßt ſich das Uranoxyd am beſten auf die von Berzelius bei Zerlegung des Uranits befolgte Methode trennen. Bei dem von mir angegebenen Verfahren wurde ſie nach Abtrennung des Kobalts durch kohlenſäuerliches Kali ausgeſchieden. Das Blei, welches in Klapr. Verſuche als ſalpeterſ. Blei beim Abrauchen der Auflöſung des Urans herauskryſtalliſirte und von ihm geſammelt wurde, läßt ſich am beſten durch Schwefelſäure ausſcheiden.

In jener Varietät der Pechblende, welche ich auf die angegebene Weiſe zerlegte, fand ich

84,52 Uran-Oxydul
8,24 Eiſenoxydul
1,42 Kobaltoxyd
2,08 Kieſelerde
4,20 geſchwefeltes Blei.

100,46

Arfwedſon, der meine Auffindung des Kobalts in der Pechblende von Johanngeorgenſtadt beſtätigte, wendete Salpeterſalzſäure zum Aufſchließen derſelben an, ſchied das Blei, Kupfer, und den Arſenik durch einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas aus, digerirte dann die filtrirte Auflöſung mit etwas Salpeterſäure, um das Eiſen auf das Maximum zu oxydiren, verſetzte dann mit kohlenſ. Ammoniak im Ueberſchuſſe, wo dann das Eiſenoxyd mit dem größten Theile des Zink- und Kobaltoxyds ungelöſt zurückblieb. Die filtrirte Auflöſung wurde dann zum Kochen gebracht, wo dann das Uranoxyd mit einem Theile Kobaltoxyd und Zinkoxyd niederfiel. Der erhaltene Niederſchlag wurde gehörig gewaſchen, getrocknet und geglüht, und dann eine Stunde mit verdünnter Salzſäure macerirt, welche Kobalt und Zinkoxyd nebſt einer geringen Menge Uranoxyd auflöſt, und das übrige Uranoxyd rein zurückläßt.— Der Uran-Ocher iſt ein natürliches Hydrat des Uran-Oxyds, er karakteriſirt ſich durch ſein pulveriges Anſehen und ſeine hellgelbe Farbe, die durch das Glühen unter Waſſerverluſt ſich in die grüne verändert, welches eben zum Beweiſe dient, daß er kein Uranſalz iſt.

388. **Natürliche Uranſalze. Phosphorſaure Uran-Doppelſalze.** Uran-Glimmer oder Uranit von Autun und Johanngeorgenſtadt und Uran-Glimmer (Chalcolith) von Cornwall. Schwefelſaures Uran.

Berzelius hat neuerlich über die Miſchung einiger zum Uran-Geſchlecht gehörigen Foſſilien mehr Licht verbreitet, nachdem er ſelbſt früher bei der Analyſe des Uranits von Autun zu einem fehlerhaften Reſultate gelangt war. Er hatte nehmlich dieſelben für einen uranſauren Kalk erklärt, nachdem er aber durch eine neue Analyſe des Uranits von Cornwall durch Phillips auf den phosphorſauren Gehalt in dieſem aufmerkſam geworden war, nahm er die Analyſe des Uranits von Autun von neuem vor, und fand nun auch in dieſem die früher überſehene Phosphorſäure. Auf eine dreifache Art wurde die Analyſe vorgenommen, und die Reſultate ſtimmten ſehr nahe mit einander überein. Nach der einen Methode wurde (nachdem der Waſſergehalt eigends vorher beſtimmt war, und bei Austreibung deſſelben zugleich Spuren von Ammoniak und Flußſpathſäure erhalten worden waren) das geglühte Pulver in Salpeterſäure gelöſt, und die Auflöſung mit Alkohol vermiſcht, worauf ſo lange ein Gemenge von Schwefelſäure und Alkohol zugeſetzt ward, als noch Gyps niederfiel. Der Gyps wurde mit Alkohol gewaſchen, geglüht und gewogen. Um zu erfahren, ob er etwa einen Antheil von Uranoxyd zurückgehalten habe, ward er in einer kochenden Miſchung von Salzſäure und Waſſer gelöſt, wobei ein weißes Pulver ungelöſt zurückblieb, welches ſchwefelſaurer Baryt war. In der erhaltenen Auflöſung zeigte kein Reagens Uranoxyd an. Die alkoholiſche Auflöſung zur Trockne ver-

dampft, mit kohlenſ. Natron vermengt und geglüht, ward mit Waſſer behandelt, welches phosphorſ. Natron auszog, und uranſaures zurückließ. Letzteres ward in Salzſäure gelöſt, und durch kauſtiſches Ammoniak gefällt, der Niederſchlag mit Salmiakauflöſung gewaſchen, und das Oxyd getrocknet, geglüht und gewogen. Salzſäure nahm daraus keine Spur von Uranoxyd auf. Die alkaliſche Flüſſigkeit ward mit Salzſ. neutraliſirt, wobei ein geringer weißer Niederſchlag entſtand, der als ein Gemenge von neutralem phosphorſ. Uranoxyd und phosphorſ. Zinn erkannt wurde. Die filtrirte und zur Verjagung der Kohlenſäure zum Sieden gebrachte Flüſſigkeit ward hierauf mit einer Miſchung von ſalzſ. Kalk und Ammoniak gefällt, und der erhaltene phosphorſ. Kalk gewaſchen, geglüht und gewogen. — Nach dem 2ten Verfahren wurde aus der ſalpeterſ. Auflöſung die Phosphorſäure durch eſſigſ. Blei gefällt, wobei ein Gemiſch von phosphorſ. und uranſaurem Blei erhalten wurde, das weiter zerlegt durch die Menge des Bleioxyds (als ſchwefelſ. Blei dargeſtellt) und die des Uranoxyds auch die Menge der Phosphorſäure ſcharf gab. — In dem Uranit von Cornwall fand ſich kein Kalk, dagegen Kupferoxyd, das als eine iſomeriſche Subſtanz mit letzterem gleichſam ſeine Stelle vertritt und dieſelbe Kryſtalliſation begründet. Die Reſultate der Analyſe waren:

Uranit von Autun.		Chalcolith oder Uranglimmer von Cornwall.	
Baryt	1,51	Kupfer-Oxyd	8,44
Kalk	5,66	Uran-Oxyd	60,25
Talkerde, Mangan-O.	0,19		

Uran-Oxyd	59,37.
Phosphorſäure	14,63.
Waſſer	14,90.
Bergart	2,85.
Flußſpathſäure / Ammoniak	Spur
	99,06.

Phosphorſäure mit einer Spur von Arſenikſäure	15,57
Waſſer	15,05
Bergart	0,70
	100

Die Formel für dieſe Zuſammenſetzung iſt:

$\dot{Ca}^3 \overset{.....}{P}^2 + 4 \ddot{U} \overset{.....}{P} + 48 Aq.$

Die Formel für den Chalcolith iſt:

$\dot{Ca}^3 \overset{.....}{P} + 4 \ddot{U} \overset{.....}{P} + 48 Aq.$

Zu Joachimsthal findet ſich auch ſehr ſparſam ein baſiſches ſchwefelſ. Uranſalz, das auch Kupferoxyd enthält (John in Schw. N. R. II. p. 245.)

XVIII. Titan.

389. **Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.**

Iſt noch nicht ſo reducirt worden, daß man ein eigentliches zuſammenhängendes Metallkorn dargeſtellt hätte. Nach Vauquelin und Lampadius ſoll es kupferroth, nach Laugier goldgelb ſeyn. Man kann es als eines der ſtrengflüſſigſten Metalle anſehen. Neuerlich hat Wollaſton in einer Schlacke aus den Eiſenwerken zu Merthyr-Tydvill in Wales Würfel gefunden, welche man nach ihrem äußern Anſehen für Schwefelkieswürfel nahm, die ſich aber bei genauerer Unterſuchung als metalliſches Titan *) bewieſen,

*) Später erkannte Woll. einen ſehr kleinen Hinterhalt von Eiſen darin, woher auch ſeine Wirkung auf die Magnetnadel (Schw. XII. 236.)

von einer Farbe und einem Glanze dem polirten Kupfer gleich, von einer Härte, um den härteſten Stahl zu ritzen, von einem ſpecifiſchen Gewichte von 5,3, unſchmelzbar vor dem Löthrohre, aber ſich oxydirend, und nach dem Grade der Oxydation oder der Tiefe des Eindringens derſelben purpurfarbig oder roth werdend (Gilb. Ann. 1823. III. 220.) *).

Es läuft (ſo wie es nehmlich durch die Kunſt dargeſtellt iſt) ſchon bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft an, die Oxydation geht beim Erhitzen ſchneller vor ſich, wobei das Metall ſich Anfangs in ein braunes, dann in ein bläulich-graues, dann in ein gelbes, endlich in ein weißes Oxyd verwandelt. Bei ſtärkerem Erhitzen wird es ſogleich zu weißem Oxyd. Die in Eiſenſchlacken vorkommende Würfel widerſtehen hartnäckig der Oxydation, doch nehmen ſie vor dem Löthrohre durch Salpeter oxydirt eine purpurne oder blaue Farbe an, und wenn Borax zugleich mit zu Hülfe genommen wird, ſo löſt ſich das gebildete Oxyd in Borax auf, und geht dann auf die höchſte Stufe des weißen Oxyds.

Es zerſetzt das Waſſer nicht, außer bei Gegenwart der Salzſäure.

Es giebt wahrſcheinlich zwei beſtimmte Stufen der Oxydation des Titans, wovon jedoch durch die Kunſt die eine auf keine permanente Art hat dargeſtellt werden können:

1) Das Oxydul, oder wenn man die 2te Oxydationsſtufe eine Säure nennen will, das Oxyd, er-

---

*) Auch Walchner in Freiberg fand ähnliche Kryſtalle in dem Bodenſteine des Hohofens von Kandern, in welchem titanhaltiges Bohn-Erz ausgeſchmolzen wird.

ſcheint aus Säuren (vermittelſt Zink oder Zinn) niedergeſchlagen als ein ſchön blaues oder violettblaues Pulver, färbt eben ſo die Glasflüſſe (in der Natur als Anatas vorkommend?). Hieher gehört auch der innere ſchwarze Kern, der außen mit einer Rinde von kryſtalliniſchem kupferrothen Metall überzogen iſt, wenn man weißes Titan = Oxyd unvermiſcht im Kohlentiegel reducirt, und er vor dem Löthrohre im Phosphorſalze zum dunkelrothen oder hyacinthfarbenen Glaſe aufgelöſt wird.

2) Dasjenige Oxyd, welches bei analytiſchen Operationen ſtets erhalten wird, iſt das weiße Oxyd, das man in mancher Hinſicht als eine Säure betrachten und Titanſäure nennen kann.

Es iſt im ganz reinen Zuſtande vollkommen weiß, fein pulverig. Wenn man das Titanoxyd aus der ſalzſauren Auflöſung durch Ammoniak niederſchlägt, wo es ſehr voluminös niederfällt, und es dann einer heftigen Glühhitze unterwirft, ſo erhält man eine gleichſam geſchmolzene Maſſe, von bedeutender Härte, brauner Farbe und einer Art von Demantglanz, die dem natürlichen Titan = Oxyd (dem Rutil) ſehr ähnlich iſt (vielleicht durch eine hiebei ſtattfindende Desoxydation und Zurückgehen in den Zuſtand des Oxyduls oder Oxydo = Oxyduls?).

Nach Roſe *) wird das Titanoxyd, wenn man es

*) De Titanio ejusque connubiis cum oxygenio et sulphure, Kiliae 1821. und überſetzt in Gilb. Annalen 1823. I. 67 und 123. Wir werden auf dieſe inhaltsreiche Diſſertation weiter unten noch zurückkommen. Es verdient hier eine Rüge, wie wenig die Ausländer die Arbeiten der Deutſchen berückſichtigen. Zwei Jahre nach Erſcheinung der erſten Ausgabe dieſes Werks tiſchte uns Herr Peſchier als neu über das Titan auf, was ſich ſchon nach Roſe dort beſſer fand.

auf Lackmuspapier trägt und deſtillirtes Waſſer hinzufügt, roth, das Papier bleibt jedoch blau. Streut man in einen Tropfen Lackmustinctur höchſt fein pulveriſirtes Titanoxyd, ſo wird dieſes ſogleich roth gefärbt. Dieſe Eigenſchaft, und ſein Vermögen, mit den Baſen eigenthümliche Verbindungen von beſtimmten Proportionen zu geben, und die Baſen dabei zu neutraliſiren, berechtigen, es als eine Säure zu betrachten *).

Vor dem Löthrohre für ſich wird das Titanoxyd ſchön citronengelb **), nimmt aber beim Abkühlen ſeine ſchöne weiße Farbe ſehr ſchnell wieder an.

Vom Borax wird es auf Platindrath leicht zu einem farbloſen Glaſe aufgelöſt. Durch einen größern Zuſatz giebt es eine Art von weißem Email. Im Reductionsfeuer giebt ein geringer Zuſatz ein erſt gelbes Glas, und nachher, wenn die Reduction vollſtändig iſt, bekömmt das Glas eine dunkle Amethyſtfarbe, die beim Abkühlen zum Vorſchein kömmt; es giebt faſt wie Mangan im Oxydationsfeuer eine Perle; bei noch mehrerem Zuſatze und in gutem Reductionsfeuer auf Kohle wird die Farbe ſogar dunkelblau, und erſcheint faſt ſchwarz.

---

*) Peſchier will ſogar durch das bloße Auskochen des feinen Rutil-Pulvers mit deſtillirtem Waſſer die Titanſäure in liquidem Zuſtande dargeſtellt haben von metalliſchem Geſchmack, nach dem Abrauchen ein iſabell gelbes Pulver gebend, mit den Alkalien auflösliche, kryſtalliſable Salze bildend; (??) ſ. deſſen chem. Unterſuchungen über das Titan in Schw. N. R. XII. 215.)

**) Es war mir auffallend, daß der ſonſt ſo genaue Berzelius dieſe ſo höchſt karakteriſtiſche Eigenſchaft von dem Titanoxyde nicht aufgeführt hat. Sollte er ſie überſehen haben?

Mit dem Phosphorſalze giebt es in der Reductionsflamme ein Glas, das, ſo lange es heiß iſt, gelblich ausſieht, beim Abkühlen aber ſich röthet, und eine ſchön blauviolette Farbe annimmt.

Eiſenhaltiges Titanoxyd giebt im Reductionsfeuer ein Glas, das beim Abkühlen roth oder bei wenigem Stoffe gelblich roth wird. Vom kohlenſäuerlichen Natron wird es unter Brauſen zu einem klaren dunkelgelben Glaſe aufgelöſt, das beim Abkühlen weißgrau wird.

Das in Würfeln in Eiſenſchlacken vorkommende Titan-Metall wird weder durch Salzſäure, noch Salpeterſäure, noch Königswaſſer, noch durch kochende Schwefelſäure angegriffen.

Das geglühte Titanoxyd iſt in Säuren ganz unauflöslich. Auch das durch Schmelzen des natürlichen Titanoxyds (Rutils) mit Aetzkali oder kohlenſäuerlichem Kali auflöslich gemachte ſcheint eigentlich nur durch die Mitwirkung der alkaliſchen Baſe auflöslich geworden zu ſeyn. Die wirkſamſten Auflöſungsmittel für daſſelbe ſind die Salzſäure, die Salpeterſäure, und die Salpeterſalzſäure. Roſe bemerkt ſehr richtig, daß man auch die Niederſchläge, welche gewiſſe Säuren in einer Auflöſung des Titanoxyds bewirken, und welche Verbindungen jener Säuren mit dieſem ſind, nicht eigentlich als Salze, ſondern mehr als Doppelſäuren zu betrachten habe, da ſie trotz des großen Uebergewichts des Titanoxyds, welchem zufolge ſie als baſiſche Salze zu betrachten wären, doch noch ſauer auf Lackmuspapier reagiren. Auch glaubt er, daß die ſogenannten kryſtalliſirten Titanſalze, die manche Chemiker durch Abrauchen von Titanoxyd in Säuren erhalten haben wollen, eigentlich bloß von dem Kali abgehangen haben, das ſich zugleich in der Auflöſung mit befand, indem

bei der gewöhnlichen Art, dieſe Salze zu erhalten; nie reines Titanoxyd, ſondern ſtets ſaures titanſaures Kali aufgelöſt worden ſey. Indeſſen muß ich doch dagegen erinnern, daß die ſo auffallenden Niederſchläge durch manche Reagentien, welche mit andern entſchiedenen Baſen auf ganz ähnliche Weiſe wirken, uns berechtigen, das Titanoxyd nach einer Richtung hin doch auch als baſiſchen Körper zu betrachten, wenn es gleich nach einer andern Richtung ſich wieder mehr als Säure verhält, wie wir denn dergleichen amphoteriſche Körper, um mich eines paſſenden Winterlſchen Ausdrucks zu bedienen, mehrere beſitzen. Die durch die Verbindung mit Säuren entſtehenden Titanſalze (wenn wir dieſen Ausdruck durch das angeführte gerechtfertigt haben) erſcheinen theils als weiße unauflösliche Pulver, theils ſind ſie auflöslich, erſtere befeuchtet röthen ſtets das Lackmuspapier und laſſen ihre Säure, wenn dieſe ſonſt flüchtig iſt, in der Glühhitze fahren; die Auflöſungen der auflöslichen ſind farblos und ſchmecken ſehr herb und ſauer. Sie werden

1) zerſetzt durch Siedhitze, vorzüglich die ſalzſaure Auflöſung, beſonders wenn ſie mit Waſſer verdünnt ſind, wobei Titanoxyd oder ein baſiſches Titanoxydſalz niederfällt;

2) durch Zink wird die ſalzſaure Auflöſung des weißen Titanoxyds (oder ſtrenge genommen des ſauren titanſauren Kalis) blau oder violett gefärbt, es ſetzt ſich nach einiger Zeit ein blauer Niederſchlag ab, der auch in einem verſchloſſenen Gefäße unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas (durch Waſſerzerſetzung) ſich in weißes Oxyd verwandelt — durch ätzendes Ammoniak oder Kali kann aus der klaren blauen Flüſſigkeit nach Herausnahme der Zinkſtange ſogleich ein blauer Niederſchlag bewirkt

werden, der dieſelbe Veränderung in weißes Oxyd ſehr ſchnell unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas zeigt — Zinn bringt mehr eine bräunlich purpurrothe Farbenveränderung hervor *);

3) durch ätzende fixe Alkalien, ſo wie durch ätzendes Ammoniak weiß, fein flockig;

4) durch kohlenſaure Alkalien eben ſo, in einem Ueberſchuſſe nicht wieder auflöslich;

5) durch phosphorſaure und arſenikſaure Laugenſalze ſehr reichlich, flockig, weiß, ganz wie die Thonerde aus ihren Auflöſungen, beim Austrocknen in eine dem arabiſchen Gummi ähnliche Maſſe übergehend;

6) durch Kleeſäure und kleeſaure Alkalien weiß, mehr pulverig, doch bei einem großen Ueberſchuſſe der Säure der Auflöſung durch bloße Kleeſäure nicht zum Vorſchein kommend;

7) durch blauſaures Eiſenkali bei großem

*) Nach Klaproth erhält die ſalzſaure Auflöſung um ein Zinnſtäbchen herum eine ſchwache Roſenfarbe, welche in amethyſtroth übergeht, und ein Zinkſtäbchen ertheilt der Auflöſung eine violette, dann eine geſättigt indigoblaue Farbe, die durch Einwirkung des Sauerſtoffs der Luft ſich wieder verliere. Lowitz will nach dem Grade der Oxydation weiße, violette oder braune Niederſchläge erhalten haben (Crell's Annalen 98. II. 444). Roſe hat dieſe Reaction noch weiter aufgeklärt, und aus ſeiner Diſſertation ſind die oben angeführten Erſcheinungen entlehnt. Er bemerkt richtig, daß die ſchnellere Verwandlung des blauen durch Ammoniak oder Kali bewirkten Niederſchlags in weißes Oxyd von der Verwandtſchaft der Titanſäure zu den Alkalien mit abhänge. Ich hoffte durch den elektriſchen Strom der voltaiſchen Säule am negativen Pole, oder durch ſalzſaure Zinnoxydulauflöſung eine ähnliche Blaufärbung zu bewirken, aber umſonſt.

Säureüberſchuß entſteht eine grüne, ins Spangrüne ſich ziehende Farbe, und beim Umſchütteln ſetzt ſich ein ſchön apfelgrüner flockiger Niederſchlag ab, der mit Ammoniak übergoſſen durchs Braune, Gelbe ins vollkommen Weiße übergeht, bei geringem Säureüberſchuß zeigt ſich auch erſt die grüne Farbe; beim Umſchütteln bildet ſich aber ſtatt des apfelgrünen Niederſchlags ein reichlicher lockerer brauner *).

8) durch Hydrothionſäure nicht verändert, durch hydrothionſaure Alkalien dunkel olivengrün gefällt, bis zu 10000facher Verdünnung;

9) durch Galläpfeltinctur reichlich, dick, dunkelpomeranzenfarbig, faſt wie Sulphur auratum.

*) Nach Gmelin ein gelbbrauner, und nur bei Gegenwart von Eiſen ein grüner, was auch Trommsdorf bei Unterſuchung ſeines ſogenannten Crodoniums anführt (N. J. III. 2. 71.). Ich kann aber verſichern, daß aus völlig eiſenfreier Titanauflöſung der beſtimmteſte grüne Niederſchlag (freilich mit verſchiedenen Nüancen des Grünen nach Verſchiedenheit der Verdünnung, des Säureüberſchuſſes u. ſ. w.) von mir erhalten wurde. Wollaſton will aus der ſo viel möglich von überſchüſſiger Säure befreiten ſalzſ. Auflöſung des aus den Würfeln bereiteten Oxyds einen mehr rothen Niederſchlag erhalten haben, der demjenigen mit der Galläpfeltinctur ſehr nahe gekommen ſey; Walchner dagegen erhielt, wie ich, bei Ueberſchuß von Säure einen ſchmutzig grünen, der mit Ammoniak übergoſſen weiß wurde. Du Menil, als er zu einer Titan-Auflöſung, ſo lange ſie durch eiſenblauſ. Kali noch grün gefällt wurde, Galläpfeltinctur zur völligen Ausſcheidung des Titans goß, und den auf dem Filter geſammelten Niederſchlag zu Aſche verbrannte, erhielt einen weißen Rückſtand, der mit Aetzkali geſchmolzen und dann in Salzſäure aufgelöſt mit dem eiſenblauſauren Kali ein flockiges gelbbraunes Pulver als Niederſchlag gab. Schw. N. F. XII. 88.

Die angeführten Reactionen gelten für die Auflöſungen des eigentlichen Oxyds (der Titanſäure). Ich bemühte mich durch Behandlung des titanſauren Kalis mit Zucker und Salzſäure eine Auflöſung des Oxyduls (des Oxyds) zu bereiten, aber ich erhielt keine ſehr auffallende Abweichung in den Reactionen.

Das Titanoxyd (Titanſäure) geht mit den fixen Laugenſalzen ſehr beſtimmte Verbindungen ein, und zwar theils neutrale, theils ſaure mit Ueberſchuß des Oxyds. Sie ſind im Waſſer kaum auflöslich, werden aber von den Säuren leichter als das reine Titanoxyd aufgelöſt.

390. Quantitative Beſtimmung.

Die einzige ſichere Art, die Menge des Titans zu beſtimmen, iſt, es als reines weißes Oxyd (Titanſäure) darzuſtellen. — Zu dieſem Behuf müſſen die Titanerze durch Schmelzen mit dem anderthalbfachen Gewichte Aetzkali oder dem 3fachen kohlenſauren Kalis aufgeſchloſſen, die Maſſe in Salzſäure aufgelöſt, und dieſe Auflöſung, zu deren Bereitung man nicht mehr Säure, als eben nothwendig war, genommen hat, durch Kleeſäure niedergeſchlagen, und die Ausſcheidung des Niederſchlags durch Aufkochen befördert werden, wobei ſich derſelbe wie ein weißes Coagulum gleich dem Gerinſel der Milch ſammelt, von welchem dann die Flüſſigkeit klar abfiltrirt werden kann *). Das ſo erhaltene kleeſaure Titanoxyd wird dann in einem offenen Platintiegel geglüht, wobei

*) Der kleine Antheil von kleeſaurem Titanoxyd, der dann noch aufgelöſt bleibt, kann noch durch Ammoniak abgeſchieden werden.

die Kleeſäure gänzlich in gasförmige Stoffe zerſetzt wird, und vollkommen weißes Titanoxyd zurückbleibt *).

100 weißes Titanoxyd oder Titanſäure beſtehen nach Roſe's Verſuchen aus

66,05 Titan
33,95 Sauerſtoff.

Wenn man nach einer großen Analogie des weißen Titanoxyds mit dem Zinnoxyde (der Titanſäure mit der Zinnſäure) jenem gleichfalls 4 Antheile Sauerſtoff wie dieſem und dem Oxydul 2 Atome zuſchreibt, ſo kann man darnach auch die Menge des Titanoxyduls beſtimmen, wenn dieſes etwa in der Natur vorkommen ſollte, indem alsdann

100 Oxyd = 83,03 Oxydul ſind.

Die Schwierigkeiten, die hiebei noch eintreten, werden in den folgenden Paragraphen berückſichtigt werden.

391. Titan-Erze. Titan-Eiſen. Titanoxyd oder Rutil und Anatas. Trennung des Titans von Eiſen.

Die ganz genaue Beſtimmung der Zuſammenſetzung der Titan-Erze gehört unſtreitig zu den ſchwierigſten Aufgaben der analytiſchen Chemie, und wer ſelbſt, wie ich, mit Analyſen von Titanerzen ſich beſchäftigt hat, wird ſich überzeugt haben, daß die Hinderniſſe faſt unüberſteiglich ſind. Die Hauptſchwierigkeit findet in Anſehung der vollſtändigen Trennung des Eiſens vom

*) Roſe a. a. O. S. 31. womit auch meine Verſuche übereinſtimmen. In einer Glasretorte über der Weingeiſtlampe zerſetzt, bleibt eine mehr graue Maſſe zurück.

Titan ſtatt, und ſelbſt die Trennung von der Kieſelerde, mit welcher das Titan verbunden vorkömmt, iſt nicht ſo leicht. Im Rutil und Anatas kömmt das Titanoxyd beinahe rein vor, aber wegen der Schwierigkeit der Trennung von andern Stoffen hat man bis jetzt nicht mit Sicherheit entſcheiden können, ob das Metall in beiden Erzen auf derſelben oder auf einer verſchiedenen Oxydationsſtufe ſich befinde. Auch iſt es eben darum noch nicht ganz entſchieden, ob im Rutil das Titan bereits auf der höchſten Oxydationsſtufe ſich befinde oder nicht. Vauquelin bezweifelt es, und auch ich möchte im Rutil eine niedrigere Oxydationsſtufe als im weißen Titanoxyde annehmen. Die größere Anziehung des Sauerſtoffs wird durch das Schmelzen mit Kali beſtimmt (ein durchgängiger Irrthum Klaproth's war es, durch Schmelzen mit Kali eine Desoxydation anzunehmen.

1) Trennung des Titans von Eiſen.

a) Klaproth's Methode. Klapr. ſchmelzt das Eiſentitan mit der 5fachen Menge Aetzkali, weicht mit Waſſer auf, wobei Mangan, Kieſelerde, und ſehr wenig Titan mit in die Lauge übergehen, das rückſtändige braune Pulver (aus ſaurem titanſaurem Kali und titanſaurem Eiſenoxyd beſtehend) miſcht er mit Salmiak, und unterwirft ſie der Sublimation in einer Retorte, wo dann der Salmiak ſtark gelb gefärbt aufſteigt, und das rückſtändige Pulver, das nun ſchon viel heller von Farbe erſcheint, ſoll dann durch Auswaſchen mit Waſſer und nachherige Digeſtion mit Salzſäure von dem noch anhängenden Eiſen ſo vollkommen befreit werden, daß das zurückgebliebene grauweiße Oxyd von neuem mit mildem Kali geſchmolzen und ausgewaſchen vollkommen weiß und frei von Eiſen geworden ſeyn ſoll.

In einem andern Falle ſuchte Klaproth das Eiſen dadurch zu entfernen, daß er die vorher mit Kali aufgeſchloſſene, mit Waſſer ausgelaugte und nun geglühte Maſſe mit Salzſäure digerirte, zur Trockne abrauchte, mit Waſſer das ſalzſaure Eiſen auszog, den in Salzſäure unauflöslichen Rückſtand abermals mit mildem Kali ſchmolz, in Salzſäure in der Kälte auflöſte, wodurch alles aufgenommen wurde, und nun, um das noch damit verbundene Eiſen fortzuſchaffen, die Auflöſung im Sandbade zum Kochen brachte, wobei ſich das Titan-Oxyd in Geſtalt weißlicher gallertartiger Flokken ausſchied, die ſich bei weiterer Prüfung als reines, völlig eiſenfreies Titanoxyd verhalten haben ſollen.

Mir hat es indeſſen nie gelingen wollen, auf dieſe Weiſe das Titanoxyd von allem Eiſen zu befreien *), und auf jeden Fall wird in dieſen Operationen die Salzſäure neben dem Eiſenoxyd auch einen Antheil Titanoxyd mit aufgenommen haben, ſo daß dann das Eiſen wenigſtens nicht titanfrei iſt, und folglich die Menge des erſtern nach einem ſolchen Verfahren zu hoch angenommen wird.

b) Laugier's Methode **). Zum Aufſchließen nimmt er beim eiſenhaltigen Titan das anderthalbfache Gewicht Aetzkali (beim reinen Titanoxyd $2\frac{1}{2}$ Theile), die Maſſe zeigt ſich nicht eigentlich geſchmolzen. Beim Auslaugen mit Waſſer bleibt eine röthlichbraune Maſſe zurück. Dieſe wird in der Kälte in der Salzſäure aufgelöſt, Kleeſäure hinzugeſetzt, ſo lange noch eine Trü-

*) Dagegen will Du Menil dieſe Methode mit gutem Erfolge angewandt haben, und giebt ihr vor der von Laugier angegebenen den Vorzug (Schw. N. R. XII, 58.).

**) Trommsdorfs J. d. Pharm. XXV, 2. 427.

bung erfolgt, die Abſcheidung des weißen Niederſchlags durch Aufkochen befördert, dieſer auf einem Filter geſammelt und mit kochendem Waſſer ausgewaſchen, das ſo gut wie nichts auflöſt. Die durchgelaufene ſaure Flüſſigkeit enthält nun neben dem kleeſauren Eiſen noch etwas kleeſaures Titan. Durch Ammoniak ſcheiden ſich beide als ein röthliches Pulver ab, einige Tropfen Salzſäure löſen dann das kleeſaure Eiſen auf, und laſſen das weiße kleeſaure Titan unaufgelöſt zurück. Das kleeſaure Ammoniak ſoll einen weniger weißen und nicht ſo voluminöſen Niederſchlag geben als die Kleeſäure, und ſoll eine Verbindung von kleeſaurem Titan mit Salmiak ſeyn (?), wie L. durch einen Sublimationsverſuch gefunden haben will. Ich habe dieſe Methode bei Zerlegung eines Titan-Eiſens, das ich kürzlich aus Norwegen erhielt, ſehr praktiſch gefunden. Dagegen läßt ſich aus dem mit Eiſenoxyd aus einer Auflöſung durch Laugenſalz ausgeſchiedenen Titanoxyd das Eiſen durch Kleeſäure nicht ausziehen, wie ich durch wiederholte Verſuche gefunden.

c) Roſe's Methode *). Er löſte das durch Schmelzen mit Kali aufgeſchloſſene Titan-Erz (namentlich den Rutil) in Salzſäure auf, und ſchlug durch cauſtiſches Ammoniak nieder; hier fällt nun das Titanoxyd mit dem Eiſenoxyd, das mit ihm chemiſch verbunden iſt, zugleich nieder, der Niederſchlag wird nun in einer Flaſche mit hydrothionſaurem Ammoniak übergoſſen, und nach Verſchließung derſelben der Digeſtion unterworfen. Dadurch wird das Eiſenoxyd in Schwefel-Eiſen verwandelt, das dann durch Digeſtion mit Salzſäure in dieſer aufgelöſt werden kann, während reines Titanoxyd zurückbleibt.

*) A. a. O. S. 5. 6.

Eine Hauptſchwierigkeit bei Zerlegung der Titanerze macht ein ſonderbares Verhalten des Titanoxyds, das Roſe anführt, und das ich bei Zerlegung der Titanerze gleichfalls bemerkte. Wenn man das mit Kali (ätzendem oder kohlenſäuerlichem) aufgeſchloſſene geſchmolzene Titanoxyd mit Waſſer aufweicht und auslaugt, ſo läuft die Flüſſigkeit, ſo lange ſie Kali enthält, durch das Filter, auf welches das Unaufgelöſte gebracht worden iſt, klar durch, ſobald aber dieſes auf dem Filter befindliche Titanoxyd mit reinem Waſſer ausgelaugt wird, ſo geht die Flüſſigkeit milchicht durch, (ſelbſt durch mehrfaches Filtrir-Papier) und das Titan-Oxyd (oder eigentlich das ſaure titanſaure Kali) verſchwindet allmählig vom Filter. Dieſem kann nur dadurch abgeholfen werden, daß man mit einer Salmiakauflöſung, oder noch beſſer mit heißem Waſſer, das mit etwas Salzſäure geſchärft iſt, auslaugt.

Alle bisherigen Analyſen des Titan-Eiſens ſind von der Art, daß ſie noch keine eigentliche Berechnung zulaſſen. Durch die genaue Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts der Titanſäure durch Roſe wäre nun allerdings der Weg dazu gebahnt, wenn man die Titaneiſen als Verbindungen des Eiſenoxyduls mit der Titanſäure (Titaniate des Eiſens) betrachten könnte. Indeſſen ſcheinen mehrere Umſtände darauf hinzudeuten, daß ſich das Titan auf keiner ſo hohen Oxydationsſtufe darin befindet, namentlich der metalliſche Glanz, die ſtarke Wirkung aller Titaneiſen auf die Magnetnadel, die große galvaniſche Excitationskraft u. dergl. mehr.

2) Trennung des Titans von der Kieſelerde und vom Kalke.

Eine ſehr merkwürdige Verbindung des Titanoxyds iſt mit dem Kalke und der Kieſelerde in dem ſogenann-

ten Titanit oder Sphene. Klaproth *) digerirte den Sphene erſt kochend mit Salzſäure, wobei ſich käſeartig geronnene Flocken abſchieden, von 100 Gr. 60 Gr. Das Unaufgelöſte wurde nun mit der fünffachen Menge kohlenſauren Kalis im Silbertiegel mäßig geglüht, und die geſchmolzene Maſſe aufgeweicht und mit Salzſäure überſättigt. Beide ſalzſaure Auflöſungen wurden nun durch Aetz = Ammoniak gefällt, der mäßig getrocknete Niederſchlag in Salzſäure wieder aufgelöſt, und das Unaufgelöſte als Kieſelerde betrachtet. Nach Abſcheidung der Kieſelerde wurde die Auflöſung abermals durch ätzendes Ammoniak gefällt. Der in Titanoxyd (?) beſtehende weiße Niederſchlag erſchien nach dem Ausglühen iſabellgelb. Die von der erſten Fällung durch Ammoniak geſammelte Flüſſigkeit kochend durch kohlenſaures Kali gefällt, gab dann kohlenſ. Kalk. In einer frühern Zerlegung **) befolgte Klaproth ganz das Verfahren wie bei der Analyſe der härteren Steine, und nahm das, was beim Abrauchen der mit Salzſäure überſättigten Kaliauflöſung und dem Wiederauflöſen in ſalzgeſäuertem Waſſer zurückblieb, ohne weiteres für Kieſelerde. Daß indeſſen auf dieſe Weiſe Kieſelerde und Titanoxyd gewiß nicht genau von einander getrennt wurden, leuchtet wohl von ſelbſt ein, da man weiß, wie leicht das Titanoxyd beim Abrauchen ſeine Salzſäure fahren läßt, und dann ſo viele Cohäſion gewinnt, um ſich nicht wieder in Salzſäure aufzulöſen. Ich würde alſo auch hier den durch Ammoniak erhaltenen Niederſchlag von neuem durch Schmelzen mit kohlenſäuerlichem Kali zur gänzlichen Auflöſung in Salz-

*) Beiträge V. 239.

**) Ebendaſ. I. 251.

ſäure vorbereiten, und das Titanoxyd durch Kleeſäure niederſchlagen, und dann erſt durch Abrauchen die Kieſelerde ausſcheiden. Vielleicht möchte auch das Schmelzen mit dem 4fachen Gewichte Aetzkali ein Mittel der Trennung abgeben. Beim Aufweichen mit Waſſer wird ſich die Kieſelerde auflöſen (Kieſelfeuchtigkeit), das ſaure titanſaure Kali aber unaufgelöſt bleiben.

392. Verwechslung des Titans mit der Zirkonerde.

Ich habe an verſchiedenen Orten *) auf die große Aehnlichkeit des Titanoxyds und der Zirkonerde aufmerkſam gemacht. Chevreuil **), ohne von meinen Arbeiten in dieſer Hinſicht Kunde zu nehmen, hat dieſe Vergleichung gleichfalls angeſtellt, doch mehr um die Verſchiedenheit darzuthun. Es iſt merkwürdig, daß Chevreuil gerade in einigen Punkten, die man gewöhnlich für vorzüglich unterſcheidend hält, mehr Aehnlichkeit annimmt, als ich ſelbſt behauptete. Namentlich ſagt er von der Reaction mit Galläpfeltinctur: „die ſalzſaure Zirkonauflöſung wird durch Galläpfeltinctur iſabellgelb gefällt, und wenn die Auflöſung concentrirt iſt, ſo zieht ſich die ſämmtliche Flüſſigkeit in den gallertartigen Niederſchlag zurück. Auch die Titanauflöſung bietet bekanntlich dieſelbe Erſcheinung dar, doch hat der Niederſchlag eine lebhaft orangegelbe Farbe."

Unter den Verſchiedenheiten zählt Ch. auch das Verhalten gegen blauſaures Eiſenkali auf: „die ſalzſaure Auflöſung der Zirkonerde wird durch das im Uebermaß zugeſetzte blauſaure Kali zeiſiggelb gefärbt, die des Titans dagegen röthlichbraun." Beide Niederſchläge

*) Schw. XXI. 233. u. XXVIII. 102.

**) XXIX. 144. auch in Trommsd. N. J. V. 1. 211.

ſind auflöslich in einem Uebermaße von blauſaurem Kali. Einen röthlichbraunen Niederſchlag giebt indeſſen die Titanauflöſung nur unter ganz beſondern Umſtänden, und da im gewöhnlichen Falle ſowohl die Zirkonerde (was Ch. von einer Verunreinigung mit Eiſen ableitet, deſſen blauer Niederſchlag mit dem zeiſiggelben, den die Zirkonerde für ſich gegeben haben würde, gemengt einen grünen gebe) als das Titan einen grünen Niederſchlag giebt, ſo wird die Unterſcheidung viel ſchwieriger.

Was aber beſonders zur Verwechslung veranlaſſen könnte, iſt das gleiche Verhalten der ſalzſauren Auflöſung dieſer beiden Subſtanzen. Zwar findet Ch. hierin gerade Verſchiedenheit: „Wenn ſowohl das ſalzſaure Titan, als die ſalzſaure Zirkonerde, mit etwa 3 Volumen Waſſer verdünnt der Wirkung der Wärme ausgeſetzt werden, ſo ſcheidet jenes viel Oxyd oder baſiſches ſalzſaures Titan ſchon vor dem Sieden aus, während die Zirkonauflöſung ſich ohne abgeſetzten Niederſchlag abdampfen läßt.“

Dieſem widerſprechen aber geradezu meine Erfahrung und die anderer Chemiker, namentlich von John, Berzelius *), und ich führe aus deſſen Vergleichung der Thorine mit der Zirkonerde zum Beweiſe folgende Stelle an: „die ſalzſaure Auflöſung der Zikonerde wird durchs Sieden getrübt. Dieſer Niederſchlag beſteht in einem ſchweren, weißen, undurchſichtigen Pulver.“

Eine merkwürdige Aehnlichkeit zwiſchen der Zirkonerde und dem Titan führt Chevreuil noch an, daß nehmlich die Hydrate beider in einer Glasſchale über der Weingeiſtlampe erhitzt eine ſchwarze Farbe annehmen und darauf erglühen, als wenn ſie eine Ver

*) Schw. XXI. 41.

brennung erlitten. Die Zirkonerde iſt dann im halbverglaſten Zuſtande lebhaft weiß, wenn ſie eiſenfrei iſt, grünlich aber, wenn ſie Eiſen enthält, das Titanoxyd gelblich grün (doch auch nur, wenn es nicht ganz eiſenfrei iſt).

Auch darin hat die Zirkonerde mit dem Titanoxyde die größte Aehnlichkeit, daß ſie mit dem Aetzkali beim Schmelzen eine innige Verbindung eingeht, die im Waſſer unauflöslich iſt, gleichſam ein ſaures zirkonſaures Kali bildet. Wäre die blaue Färbung der Titan-Auflöſung durch eine Zinkſtange conſtant, ſo würde dies freilich ein ſehr gutes Unterſcheidungsmerkmal geben. Mir iſt es aber nie gelungen, dieſe Farbenveränderung hervorzubringen.

Nur eine Prüfung von allen Seiten, und namentlich das Verhalten im Reductionsfeuer vor dem Löthrohre, wird daher zu einer ſichern Entſcheidung führen können, ob man es mit Titanoxyd oder Zirkonerde zu thun habe. Berz. findet noch ein Hauptunterſcheidungskennzeichen in der Unauflöslichkeit des weißen Titanoxyds auf naſſem Wege, kohlenſ. Alkali, in welchem ſich die Zirkonerde (jedoch auch nur in geringem Grade) auflöſt. Ein ſicheres Mittel, ſie von einander zu trennen, wenn ſie vereinigt vorkommen, weiß ich bis jetzt nicht.

XIX. Chrom.

393. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Zwiſchen zinnweiß und ſtahlgrau, ſehr ſpröde und leicht zerſpringbar, von kleinkörnigem Bruche nach Richter, von verworren faſerigem Gefüge nach Vauquelin, von 5,9 ſpecif. Gewichte, ſchwerflüſſiger als Mangan, nicht magnetiſch.

Es oxydirt ſich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, ſelbſt nicht an feuchter. Beim ſtarken Erhitzen erhält es einen lilafarbenen Ueberzug, der beim Erkalten grün wird. Es zerſetzt nicht das Waſſer, ſelbſt nicht unter Mitwirkung der Salzſäure.

Es bildet zwei ſehr beſtimmte Verbindungen mit dem Sauerſtoff, und eine Mittelſtufe, die man als eine Verbindung dieſer beiden betrachten kann.

1) Das grüne Chromoxyd oder Chromoxydul (O. chromosum), ein dunkelgrünes oder nach ſtärkerem Glühen ſchön hellgrünes Pulver. Es enthält in 100 Theilen 30 pCt. O.

2) Das braune Chromoxyd, oder Chromoxyd im engern Sinne (O. chromicum), ein dunkelbraunes, etwas glänzendes Pulver, iſt als eine Verbindung von zwei Antheilen Oxydul mit einem Antheil Säure zu betrachten. Man erhält es, wenn man zu einer Auflöſung der Chromſäure ſchweflige Säure hinzuſetzt, und das durch Desoxydation entſtandene Chromoxyd durch Aetzkali niederſchlägt. Zu viel ſchweflige Säure verwandelt die Chromſäure in Chromoxydul, was man an der grünen Farbe der Flüſſigkeit erkennt.

3) Die Chromſäure (Ac. chromicum), entweder dunkelbräunlichrothe, undeutliche Kryſtalle, welche nach Meißner *) zuſammengehäufte 4,6 und 8ſeitige Tafeln ſind, oder ein dunkelgelblichrothes Pulver bildend, doch auch dieſe, wie es ſcheint, keine ganz reine Säure, ſondern bei der von Meißner befolgten Ausſcheidung aus dem chromſauren Baryt durch Schwefelſäure eine Verbindung mit letzterer. Ihre Gewinnung aus dem Chrom-Eiſen ſ. u. Schmeckt ſehr ſauer, zugleich herb und me-

*) Gilb. 60. 366.

talliſch; röthet ſtark Lackmus. Was man gewöhnlich als Chromſäure dargeſtellt hat, war nicht rein, ſondern gewöhnlich ein ſaures, chromſaures Salz mit einer andern Säure verbunden *). Sie enthält doppelt ſo viel Sauerſtoff als das Oxydul.

Vor dem Löthrohre erhitzt, wird das Chromoxydul auf dem Platindrath bräunlich, nimmt aber beim Erkalten wieder ſeine grüne Farbe an.

Vom Borax wird es träge aufgelöſt, und färbt dieſen auch in einer geringen Quantität mit einer ſchönen ſmaragdgrünen Farbe. Vom Phosphorſalze wird es ſowohl in der äußern als innern Flamme mit einer grünen Farbe aufgelöſt, von Soda wird es auf Platindrath in der äußern Flamme zu einem dunkelbraungelben Glaſe aufgelöſt, das bei der Abkühlung undurchſichtig und gelb wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas undurchſichtig, und nach der Abkühlung grün.

Das Chromoxydul bildet mit dem Waſſer ein Hydrat, das als graugrünes Pulver erſcheint. Dieſes verliert in der Glühhitze ſein Waſſer und wird zu dunkelgrünem, faſt ſchwarzem Oxydul, das bei ſtärkerem Erhitzen zu glimmen anfängt, und hellgrün wird, ohne jedoch dabei an Gewicht abgenommen oder zugenommen zu haben.

---

*) Vgl. Brandenburg in Schw. 13. 274 und in Scherers nordiſchen Beiträgen 1. 222. Döbereiner, indem er eines Theils die Einwendungen Brandenburgs gegen die Reinheit der von Vauquelin und a. Ch. dargeſtellten Chromſäure beſtätigt hat, bewies zugleich, daß ſie in reinem Zuſtande dargeſtellt werden könne, und dann alle Eigenſchaften einer Säure zeige (Schw. XXII. 476.)

Auch das Chromoxyd geht mit dem Waſſer eine Verbindung ein, die als ein rothbraunes, beim Trocknen ſchwarz werdendes Pulver erſcheint.

Die Chromſäure zerfließt an der Luft, und löſt ſich ſehr leicht im Waſſer zu einer gelbbraunen, oder bei mehr Waſſer zu einer citrongelben Flüſſigkeit auf.

Salzſäure, Schwefelſäure und Salpeterſäure wirken nicht merklich auf das Chrommetall ein. Auch das Königswaſſer äußert keine ſtarke Wirkung auf das Chrommetall. Dagegen ſind die Hydrate der Oxyde des Chroms in jenen drei Mineralſäuren ſehr leicht auflöslich. Durch ſtarkes Glühen verlieren die Oxyde dieſe Auflöslichkeit faſt gänzlich.

1) Die Chromoxydulſalze ſind durchaus ſchön grün oder blau gefärbt, und geben, wenn ſie auflöslich ſind, ſo gefärbte Auflöſungen; in der Hitze verlieren ſie ihre Säure, wenn ſie flüchtig iſt; ſie werden

a) nicht verändert durch Zinn, Eiſen, Zink;

b) gefällt durch ätzende ſowohl als kohlenſaure fixe Alkalien graugrün, und der Niederſchlag in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels leicht wieder aufgelöſt;

c) durch ätzendes und kohlenſaures Ammoniak gleichfalls grün, nur ſehr wenig in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels mit roſenrother Farbe auflöslich;

d) durch blauſaures Eiſenkali grün;

e) durch Hydrothionſäure nicht verändert, durch hydrothionſ. Laugenſalze reichlich braun niedergeſchlagen bis zu 8000facher Verdünnung; als Schwefel-Chrom;

f) durch Galläpfeltinctur braun.

2) Das Hydrat des Chromoxyds löſt ſich gleichfalls

in Säuren leicht auf, und bildet röthlich braune Auflöſungen, die auch bei größerer Sättigung ſtark ſauer reagiren.

a) Aetzende fixe Alkalien ſchlagen braune Flocken daraus nieder, die in einem Ueberſchuſſe wieder auflöslich ſind.

b) Aetzendes Ammoniak bewirkt einen gleichen Niederſchlag, der nur zum Theil in einem Ueberſchuſſe auflöslich iſt.

c) Hydrothionſäure verwandelt die Auflöſung in eine von Chromoxydul, ohne einen Niederſchlag zu bewirken, und hydrothionſaure Alkalien bewirken einen reichlichen braunen Niederſchlag.

d) Schweflige Säure verwandelt die Farbe gleichfalls ins Grüne, und das Oxyd wird zu Oxydul reducirt.

3) Die Chromſäure bildet mit den Säuren keine ſalzigen Verbindungen, ſondern Doppelſäuren; durch dieſe Verbindung wird die Chromſäure zum Theil zu Chromoxydul desoxydirt, ſo z. B. bei Auflöſung in Salzſäure, wobei ſich oxydirte Salzſäure bildet.

Dagegen geht die Chromſäure mit den Salzbaſen ſehr beſtimmte Verbindungen ein, welche als Salze zu betrachten ſind. Die chromſ. Alkalien und Erden ſind gelb gefärbt und geben gelbe Auflöſungen. Sie ſind vorzüglich ausgezeichnet durch ſchön gefärbte Niederſchläge, welche ſie mit verſchiedenen Metalloxyden geben, und das chromſ. Kali kann dieſer Eigenſchaft halber als Reagens mit Nutzen gebraucht werden. Die Auflöſung der chromſ. Laugenſalze giebt

1) mit dem Barytwaſſer und den Barytauflöſungen einen Niederſchlag, der in Salpeterſäure auflöslich iſt;

2) mit den Blei- und Wismuth-Salzen einen braungelben;

3) mit den Queckſilberoxydulſalzen einen ziegelrothen;

4) mit den Silberſalzen einen purpurrothen;

5) ſalzſaure Zinnoxydulauflöſung verwandelt die Farbe der Auflöſung erſt in eine braune, dann grüne (durch Desoxydation).

Die Chromſäure hat noch die Eigenſchaft, in Berührung mit organiſchen Stoffen z. B. in Alkohol aufgelöſt oder in wäßriger Geſtalt von Papier eingeſogen, zu grünem Oxydul reducirt zu werden; dieſelbe Umwandlung erleidet ſie durch Hydrothionſäure unter Fällung von Schwefel, durch erhitzte Salzſäure unter Entwickelung von oxydirter Salzſäure, durch erhitzte Schwefelſäure unter Entwickelung von Sauerſtoffgas, durch ſchweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei ſich das gebildete Chromoxydul in der angewandten Säure (mit Ausnahme der Hydrothionſäure) auflöſt.

394. Quantitative Beſtimmung.

1) Die ſicherſte Methode zur Berechnung des Chromgehalts iſt die Darſtellung deſſelben als grünes Oxydul, da das Chrom dieſe Stufe auch in der ſtärkſten Glühhitze behauptet, und dieſelbe leicht dargeſtellt werden kann. Zu dieſem Behuf glüht man oder ſchmelzt man die Chromerze (ſ. weiter unten) mit Aetzkali oder kohlenſäuerlichem Kali, verwandelt das Chrom dadurch in Chromſäure, neutraliſirt das freie Laugenſalz mit Salpeterſäure, ſchlägt dann die Auflöſung mit ſalpeterſ. Queckſilberoxydul nieder und verwandelt das chromſaure Queckſilberoxydul durch hinlänglich ſtarkes Glühen im Platintiegel vollſtändig in grünes Chromoxydul.

100 = 70,11 Chrommetall
100 = 129, 8 Chromſäure.

2) Man könnte auch das auf die obige Weiſe erhaltene chromſaure Kali durch eſſigſ. Blei zu chromſaurem Blei niederſchlagen, dieſes glühen, und darnach die Chromſäure und das Chromoxydul berechnen.

100 chromſaures Blei = 31,85 Chromſäure
= 24,3 Oxydul.

395. Zerlegung der Chromerze. Chromeiſen. Trennung des Chroms vom Eiſen, Mangen, Kieſelerde, Thonerde.

Das Chrom kömmt als Oxydul und als Säure mit andern Stoffen verbunden vor. Unter dieſen kömmt das Chromeiſen durch ſeinen metalliſchen Glanz, ſpecifiſches Gew. u. ſ. w. den eigentlichen Erzen am nächſten. Man ſchmilzt, um das Chrom von den andern Subſtanzen, beſonders dem Eiſen, mit denen es darin verbunden iſt, zu trennen, mit dem fünff. Gew. Aetzkali, weicht die geſchmolzene Maſſe in warmem Waſſer auf, wobei ſie einen zarten, röthlichbraunen Niederſchlag abſetzt, den man auf dem Filter ſammelt, in Salzſäure auflöſt, das etwa noch unaufgelöſte Erzpulver eben ſo behandelt, wobei man genöthigt ſeyn kann, die Operation zum drittenmal vorzunehmen, wie dieß in Klaproths Analyſe *) der Fall geweſen war. So erhält man zwei Auflöſungen, eine kaliniſche, welche die Chromſäure enthält, und eine ſalzſaure, welche vorzüglich das Eiſen enthält. Findet ſich im Chromeiſen Mangan, wie dieß im Norwegiſchen einer von mir angeſtellten Analyſe zufolge der Fall iſt (auch das von Kl. analyſirte aus Steiermark ſcheint Mangan enthalten zu haben, da die mit Kali geſchmolzene Maſſe ſattgrün erſchien, doch fand Kl. es nicht darin), ſo findet ſich dieß in der kalini-

---

*) Beyträge IV. 132.

ſchen Auflöſung, färbt dieſelbe grün, und man kann das Mangan ſchon dadurch abtrennen, daß man die Auflöſung einige Tage an der Luft ſtehen läßt, und das braune Manganoxyd auf einem Filter ſammelt. Durch Sättigung des überſchüſſigen Kalis in der Auflöſung mit Salpeterſäure wird die Alaunerde abgeſchieden, und die vorher hellgelbe Flüſſigkeit erſcheint dann mit ſchöner orangegelber Farbe, aus welcher dann das Chrom auf die §. 394 angegebene Weiſe abgetrennt wird; die rückſtändige Auflöſung muß man jedoch noch durch Abrauchen auf einen Rückhalt an Kieſelerde unterſuchen. Die ſalzſ. Auflöſung wird durch Ammoniak zerlegt, wo dann bei Wiederauflöſung des geglühten Eiſenoxyds in Salzſäure Kieſelerde zurückbleibt. Kl. berechnete das Eiſen als Oxyd, da es doch wohl als Oxydul darin enthalten iſt, und hatte doch einen Verluſt von 2 pCt. Man kann auch ſtatt mit Aetzkali mit Salpeter das Chromeiſen heftig und anhaltend glühen, wovon doch wenigſtens 2 Theile auf einen Theil des Erzpulvers (Berz. will nur einen Theil auf 2 Theile) nöthig ſind. Will man die Chromſäure ſelbſt gewinnen, ſo ſchlägt man die kaliniſche Auflöſung, nachdem man ſie vorher neutraliſirt und filtrirt hat, mit ſalpeterſaurem Baryt, und zerſetzt den erhaltenen Niederſchlag von chromſaurem Baryt mit aller Vorſicht durch Schwefelſäure.

396. Chromſaure Salze. Trennung von Blei und Kupfer.

1) Die Zerlegung des chromſauren Bleis geſchieht am einfachſten durch Uebergießen mit concentrirter Salzſäure, welche mit dem 3fachen Volumen Alkohol verſetzt iſt. Durch gelinde Erwärmung der Flüſſigkeit wird die Umwandlung der Chromſäure in grünes Oxydul befördert, die Flüſſigkeit färbt ſich ſchön dunkelgrün, und am Boden bildet ſich das ſalſ. Blei, das man auf einem

Filter ſammelt, mit Alcohol von etwa 840 auswäſcht, trocknet und durch die völlige Auflöſung in hinlänglich vielem deſtilirtem Waſſer ſich von ſeiner Reinheit überzeugt. Darnach berechnet man dann das Blei. Das Chromoxydul kann dann durch Ammoniak aus der ſalzſ. Auflöſung niedergeſchlagen werden, welche letztere man dann noch, um den letzten Antheil Oxydul, der aufgelöſt bleiben konnte, abzutrennen, abraucht, und den Rückſtand glüht.

2) Ein analoges, doch etwas mehr zuſammengeſetztes chromſaures Salz, nehmlich chromſaures Kupferbleioxyd, iſt in neueren Zeiten auf den ſibiriſchen Chrombleiſtufen entdeckt, und von Berzelius, der es zerlegte*), Vauqueline genannt worden. Die vorläufigen Löthrohrverſuche zeigten ſchon den Gehalt an dieſen 3 Metallen an. Für ſich allein behandelt ſchmolz das Foſſil mit ſtarkem Schäumen zu einer dunkelgrauen metallglänzenden Kugel, worin man ein kleines reducirtes Bleikorn entdecken konnte. Mit Borax ſchmolz es leicht und unter Aufbrauſen zu einem grünen Glas bei geringem Zuſatze von dem Foſſil, das in der Reductionsflamme mit verſchiedenen größeren Zuſätzen behandelt nach dem Erkalten entweder durchſcheinend rubinroth, oder undurchſichtig roth, oder beinahe ſchwarz wird (Kupfer). Die Analyſe wurde ganz eben ſo vorgenommen wie die angeführte des chromſauren Bleis, mit denſelben Erſcheinungen, nur daß die alkoholiſche ſalzſ. Auflöſung, welche neben dem Chrom nun noch Kupfer enthalten mußte, mit Schwefelwaſſerſtoff verſetzt und das dadurch gefällte getrocknete Schwefelkupfer in Königswaſſer aufgelöſt wurde, was ohne Rückſtand von ſchwefelſaurem Blei geſchah, woauf dann das Kupferoxyd durch baſi-

---

*) Schw. XXX. 398.

ſches kohlenſ. Kali niedergeſchlagen, und die abfiltrirte, ins Grüne ſich ziehende Flüſſigkeit abgeraucht wurde, um den kleinen Antheil aufgelöſt gebliebenes Kupferoxyd noch abzutrennen. Die mit Schwefelwaſſerſtoff gefällte Flüſſigkeit wurde gekocht, um das Gas auszutreiben, dann mit Aetzammoniak verſetzt, und das niedergeſchlagene Chromoxydul geglüht. Die mit Ammoniak verſetzte Flüſſigkeit gab nach dem Abdampfen und Glühen des Rückſtandes noch etwas Chromoxydul.

Das Chromoxyd wurde von neuem digerirt mit Salzſäure, wobei ſich ein Theil deſſelben mit grüner Farbe auflöſte, darauf wieder niedergeſchlagen mit Kali im Uebermaß, es blieb nichts zurück in der Auflöſung, Eiſenoxyd war alſo nicht zugegen. Die Bündigkeit dieſer Folgerung kann ich nicht einſehen, denn meinen Verſuchen zufolge löſt ſich gerade umgekehrt das Chromoxydul in einem Uebermaße von Aetzkali auf, und das Eiſenoxyd iſt ganz unauflöslich darin.

Erſtere Verbindung iſt ganz übereinſtimmend mit dem künſtlich bereiteten chromſ. Blei

$$\ddot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\because\because}{\mathrm{Ch}}$$

Die zweite Verbindung gab Berzelius:

		Sauerſtoffgemenge
Kupferoxyd	10,8	2,178
Bleioxyd	60,87	4,364
Chromſäure.	28,33	13,037

und iſt alſo nach dem Sauerſtoffgehalt berechnet eine Verbindung aus einer Partikel baſiſchen chromſauren Kupferoxyds und zwei Partikeln baſiſchen chromſ. Bleioxyds, worin die Säure doppelt ſo viel Sauerſtoff enthält als die Oxyde

$$\ddot{\mathrm{Cu}}^3\,\overset{\because\because}{\mathrm{Ch}}{}^2 + 2\,\ddot{\mathrm{Pb}}^3\,\overset{\because\because}{\mathrm{Ch}}{}^2.$$

XX. Molybdän.

397. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Silberweiß, ſtark metalliſch glänzend, von dichtem Gefüge, läßt ſich in kleinen Theilchen einigermaßen ſtrecken, iſt härter als Silber, von 8,6 ſpecif. Gew. nach Bucholz. Iſt äußerſt ſchwerflüſſig, und bis jetzt noch nicht in einem größern Metallkorne dargeſtellt worden.

An der Luft verliert das Molybdän bei gewöhnlicher Temperatur nur nach einigen Tagen ſeinen Glanz, in ihr erhitzt wird es braun, dann blau, und endlich weiß; bei hinlänglicher Erhitzung oxydirt es ſich zu blauem Oxyd unter Erglimmung. Es zerſetzt nicht das Waſſer.

Bucholz unterſcheidet 6 verſchiedene Verbindungen des Molybdäns mit Sauerſtoff, nehmlich:

1) Hellbraunes oder graues (Suboxyd oder Oxydul);
2) braunes oder violettbraunes (eigentliches Oxyd);
3) blaues Oxyd (molybdänige Säure);
4) bläulichgrünes Oxyd;
5) gelbes Oxyd;
6) Molybdänſäure.

Sie laſſen ſich ſämmtlich durch allmählig verſtärktes Erhitzen des Molybdäns an der Luft erhalten, durch welches ſie zuletzt auch in Molybdänſäure übergehen. Sie ſcheinen zum Theil bloße Gemenge zweier mit einander, oder eines Oxyds mit Metall zu ſeyn. Berzelius nimmt drei Stufen an, nehmlich ein Oxydum molybdicum, ein Acidum molybdosum, und ein Acidum molybdicum, wovon das erſtere einen Antheil, das zweite zwei, und das dritte drei Antheile Sauerſtoff enthalten ſoll.

Das A. molybdosum iſt Buch. blaues Oxyd oder molybdänige Säure, und das A. molybdicum Buch. Molybdänſäure. Das O. molybdicum würde dann mit dem hellbraunen Oxyd oder dem Oxydul von Bucholz zuſammen fallen, da das violettbraune 27 pCt. Sauerſtoff, das O. molybdicum Berz. aber nur 14,35 enthält.

1) Hellbraunes (O. molybdicum?) bildet ſich beim gelindeſten und kürzeſten Erhitzen des Metalls an der Luft, von gelblichbrauner Farbe. Nach Berzelius erhält man daſſelbe, wenn man molybdänſaures Ammoniak zur Trockne abdampft, in einem Tiegel glüht, und dann unter einer Bedeckung von Kohlenpulver bis zum ſtrengſten Weißglühen erhitzt. Es erſcheint dann in kryſtalliniſchen, metallglänzenden, kupferbraunen Schuppen.

2) Violettbraunes bildet ſich auch beim Erhitzen des molybdänſ. Ammoniaks.

3) Blaues Oxyd. Molybdänige Säure (A. molybdosum). Wird vorzüglich leicht aus der Molybdänſäure durch Stoffe erhalten, welche desoxydirend wirken. Am reinſten, wenn man 1 Theil Molybdän-Metall mit 2 Theilen Molybdän-Säure, oder 3 Theile M. Oxyd mit 4 Theilen M. Säure in einem erwärmten Mörſer mit ein wenig warmem Waſſer zuſammenreibt, bis die Maſſe eine geſättigt blaue Farbe angenommen hat, mit 8 bis 10 Theilen Waſſer einige Minuten kocht und filtrirt. Iſt fein pulverig im trockenen Zuſtande, geſättigt ſmalteblau, ſchmeckt bitter, zuſammenziehend, metalliſch, röthet ſchnell und ſtark Lackmus, ſtärker als die Molybdänſäure.

4) Hellblaues Oxyd bildet ſich durch Erhitzen der molybdänigen Säure an der Luft, und kann als ein Gemenge von dieſer und der Molybdänſäure angeſehen werden.

5) Gelbes Oxyd bildet ſich beim Erhitzen einer wäßrigen Auflöſung der molybdänigen Säure an der Luft, beſonders wenn dieſe ein Alkali enthält *).

6) Molybdänſäure (A. molybdicum) wird am leichteſten durch die Einwirkung der Salpeterſäure auf die niedrigern Oxyde erhalten. Auch verwandelt ſich eine conc. Auflöſung der molybdänigen Säure an der Luft durch Anziehung des Sauerſtoffs, und zwar ſchneller unter Mitwirkung der Wärme, in vollkommene Molybdänſäure, indem ſie erſt eine grüne und endlich eine gelbe Farbe annimmt. Stellt ein weißes Pulver dar, oder nach dem Schmelzen eine graulichweiße ſtrahlige Maſſe, nach der Sublimation glänzende gelblichweiße Schuppen oder Nadeln. Schmeckt ſcharf, metalliſch, röthet Lackmus.

Die Molybdänſäure ſchmilzt in einer Glasröhre vor dem Löthrohre, raucht, und der Rauch condenſirt ſich theils zu einem weißen Pulver, theils zu glänzenden ſchwach gelblichen Kryſtallen. Im Reductionsfeuer wird ſie blau, und im ſtärkeren Feuer braun. Auf Kohle ſchmilzt ſie, wird von ihr eingeſogen und reducirt ſich zum Theil. Vom Borax wird ſie in der äußern Flamme zu einem klaren farbloſen Glaſe aufgelöſt, das auf Kohle und im Reductionsfeuer ſchmutzig braun wird.

---

*) Das Verhältniß des gelben Oxyds zur Säure iſt noch nicht ganz ins Klare geſetzt. Klaproth in ſeiner Analyſe des molybdänſ. Bleis ſieht die gelbe Farbe ſogar als eine karakteriſtiſche Eigenſchaft der Molybdänſäure an. Es ſcheint, daß ſeine Molybdänſäure einen kleinen Rückhalt von Blei hatte. Gmelin hält das gelbe Oxyd für ſaures molybdänſ. Alkali, was mir auch ſehr wahrſcheinlich iſt. Auf Platinblech ſchmilzt es und raucht. Das Geſchmolzene hat eine braune Farbe, wird aber bei der Abkühlung blaßgelb und kryſtalliniſch.

Mit Phosphorſalz giebt ſie in dem Reductionsfeuer ein Glas, das bei der Abkühlung klar und ſchön grün faſt wie von Chromoxyd iſt *).

Die molybdänige Säure löſt ſich reichlich im Waſſer auf, ertheilt ihm eine dunkel ſapphyrblaue Farbe, und bei großer Concentration Syrups=Conſiſtenz **).

Die Molybdänſäure erfordert zu ihrer Auflöſung 500 Theile kaltes Waſſer, iſt im heißen Waſſer leichter auflöslich. Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure löſen das Molybdänmetall leicht auf, concentrirte Schwefelſäure oxydirt es nur durch Hülfe der Wärme, verdünnte Schwefelſäure und Salzſäure wirken nicht merklich darauf.

Nur die molybdänige Säure bildet mit den Säuren Verbindungen, die einigermaßen als Molybdänſalze betrachtet werden können. Berzelius führt zwar unter der Rubrik des Oxyds verſchiedene Verbindungen deſſelben mit Säuren an; aus der Karakteriſtik derſelben ergiebt ſich aber deutlich, daß ſie Verbindungen der molybdänigen Säure mit andern Säuren ſind, indem ſie als blaue Auflöſungen geſchildert werden, die nach dem Eintrocknen blaue Pulver hinterlaſſen. Sie ſind blau, und geben blaue Auflöſungen. Dieſe werden

*) Nach Klaproth wird der gelbe Molybdänkalk bei der erſten Berührung der Flammenſpitze olivengrün, fließt aber ſogleich zu kleinen Kügelchen, die von der Kohle ſehr bald eingeſogen werden, und mit Phosphorſalz geſchmolzen färbt er die Perle mit grüner Farbe.

**) Eine Auflöſung dieſer Säure in Schwefelſäure verhält ſich eben ſo, raucht man aber die ſchön dunkelblaue dicke Flüſſigkeit noch weiter bis faſt zur Trockne ab, ſo wird ſie ſchmutzig grün, beim Abkühlen aber wieder ſchön blau.

1) Durch ätzende fixe Laugenſalze in ihrer blauen Farbe erhöht *), und der blaue lockere Niederſchlag in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels wieder aufgelöſt;

2) durch ätzendes Ammoniak gleichfalls in ihrer blauen Farbe erhöht, und ein lockerer blauer Niederſchlag ausgeſchieden, der ſich im Ueberſchuſſe des Fällungsmittels größtentheils wieder auflöſt, doch ohne blaue Farbe;

3) durch kohlenſ. Laugenſalze blau, in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels unauflöslich;

4) durch blauſ. Eiſenkali dunkelbraun, bei 2000facher Verdünnung nur kaffeebraun gefärbt ohne Niederſchlag;

5) durch Hydrothionſäure braun, eben ſo durch hydrothionſ. Alkalien;

6) durch Galläpfeltinctur dunkelbraun.

Die molybdänige Säure bildet mit mehreren Salzbaſen molybdänigſaure Salze (Molybditen), die zum Theil im Waſſer auflöslich ſind, und blaue Auflöſungen geben. Dieſe Verbindungen werden durch die meiſten Säuren zerſetzt und blaue molybdänige Säure ausgeſchieden. Hydrothionſäure, Galläpfeltinctur und blauſ. Eiſenkali ſind ohne Wirkung darauf.

Die Molybdänſäure geht mit den Säuren Verbindungen ein, die einige Chemiker gleichfalls zu den Salzen rechnen (Molybdänoxydſalze), die man aber eher als Doppelſäuren betrachten könnte. Dieſe Verbin-

---

*) Die Erhöhung der Farbe in Nro. 1 u. 2 rührt ohne Zweifel daher, daß ein Theil der überſchüſſigen Säure, der gleichſam die Farbe verdünnte, erſt neutraliſirt wird.

dungen ſind bis jetzt nur in wäßriger Geſtalt dargeſtellt worden, und ſind braungelb gefärbt.

1) Laugenſalze ſchlagen aus ihnen ein weißes Pulver (Molybdänſäure) nieder, löſen es aber im Uebermaße wieder auf.

2) Hydrothionſäure und hydrothionſ. Ammoniak in geringer Menge zugeſetzt färben ſie blau, bilden bei größerer Menge in ihnen erſtere einen dunkelbraunen, letzteres einen röthlichbraunen Niederſchlag.

Die Molybdänſäure geht mit den Salzbaſen ſehr beſtimmte Verbindungen ein, und bildet damit molybdänſ. Salze (Molybdate). Dieſe ſind meiſtens farblos oder gelb, ſie ſind zum Theil (namentlich die molybdänſ. Alkalien) kryſtalliniſch darzuſtellen, und dann auch leicht auflöslich im Waſſer, aber unauflöslich im Weingeiſt. Viele derſelben werden beim Erhitzen zur Waſſerentfernung blau, und zeigen dadurch an, daß ſie in einen ſchon desoxydirten Zuſtand übergegangen ſind, ja einige derſelben werden wenigſtens an dem Rande ſchon blau, wenn man ſie zu lange auf dem Filter läßt. Noch mehr tritt dieſe Umwandlung zu molybdänigſauren Salzen bei ſtärkerer Erhitzung ein. Nur die Verbindungen der Molybdänſäure mit den fixen Alkalien widerſtehen der Zerſetzung in der Hitze. Die Auflöſungen der molybdänſ. Alkalien, namentlich des molybdänſ. Kalis oder Ammoniaks, haben einen metalliſchen und zuſammenziehenden Geſchmack, und werden gefällt:

1) durch Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure, Phosphorſäure gelblich (ſaures molybdänſaures Kali).

2) durch Barytwaſſer und Barytſalze weiß, ſelbſt noch bei 10000facher Verdünnung, der Niederſchlag iſt in Salpeterſäure leicht auflöslich;

3) durch eſſigſ. und ſalpeterſ. Blei weiß, etwas ins Gelbliche bis zu 20000facher Verdünnung;

4) durch ſalpeterſaures Queckſilberoxydul weiß, doch nur bis zur 500fachen Verdünnung, nicht durch ſalzſaures Queckſilberoxyd;

5) durch ſalpeterſ. Silber grünlich weiß, bis zu 1000facher Verdünnung (auch die reine Molybdänſäure bewirkt in der ſalpeterſ. Silberauflöſung nach Scheele einen weißen flockigen Niederſchlag);

6) durch ſchwefelſaures Uranoxyd ſchwefelgelb;

7) beim Zuſatz von Salzſäure und Zinnfeile nimmt die Auflöſung eine blaue Farbe an, die beim Uebermaße von Salzſäure in eine bräunliche Farbe übergeht — auch ſalzſaure Zinnoxydulauflöſung bewirkt eine dunkelblaue Farbe und einen flockigen blauen Niederſchlag;

8) durch Hydrothionſäure *) und hydrothionſ. Alkalien nicht verändert, beim Zuſatze von etwas Salpeterſäure aber ſogleich kaſtanienbraun gefällt;

9) durch blauſ. Eiſenkali hell braunroth, flokkig niedergeſchlagen.

398. Quantitative Beſtimmung.

Wenn das Molybdän bei Zerlegung eines Erzes ſeiner Menge nach nicht dadurch beſtimmt werden kann, daß man die übrigen Beſtandtheile mit Genauigkeit beſtimmt und die Differenz ihres Gewichtes und des Gewichtes des Ganzen als Molybdän in Rechnung bringt, ſo iſt kein anderer Weg übrig, als daſſelbe in Mo-

*) Nach Berz. ſoll Schwefelwaſſerſtoffgas bei höherer Temperatur durch molybdänſaures Ammoniak geleitet, Schwefel-Molybdän niederſchlagen (?).

lybdänſäure zu verwandeln, mit Kali zu neutraliſiren, und durch eſſigſ. Blau zu molybdänſ. Blei niederzuſchlagen.

100 Theile deſſelben geglüht = 39,14 Molybdänſäure
= 26,03 Molybdänmetall.

Die Verwandlung in Molybdänſäure geſchieht am beſten durch Behandlung mit Salpeterſäure in der Siedhitze, ſo lange ſich noch rothe Dämpfe entwickeln. Auch läßt ſich die Verwandlung in vollkommene Säure durch fortgeſetztes Calciniren in nicht zu heftiger Hitze beim Zutritte der Luft bewirken. Die erhaltene Molybdänſäure wird dann in deſtillirtem Waſſer zertheilt, und durch Uebergießen mit kohlenſäuerlichem Kali in auflösliches molybdänſ. Kali verwandelt.

399. Trennung des Molybdäns von Schwefel. Zerlegung des Molybdänglanzes oder Molybdänkieſes.

Das Molybdän gehört zu den ſehr ſeltenen Metallen und iſt bis jetzt nur in ſehr wenigen einfachen Verbindungen gefunden worden. Sein häufigſtes Vorkommen iſt als Schwefelmolybdän, ſogenanntes Waſſerblei, oder Molybdänglanz (Molybdänkies). Durch ſtarkes fortdauerndes Röſten in einem offenen Tiegel kann man den Schwefel verjagen und das Molybdän in Molybdänſäure verwandeln. Die Einwirkung der Salpeterſäure auf das Waſſerblei wird ſehr durch den Zuſatz von Salzſäure unterſtützt. Auf 4 Theile Salpeterſäure von 1,220 ſpecifiſchem Gewichte fanden Bucholz *) und Brandes **), denen wir eine genauere Unterſuchung dieſes Erzes verdanken, einen Theil Salzſäure hinreichend.

---

*) N. Allgem. J. d. Ch. IV. 598.

**) Schw. XXIX. 325.

Unter Mitwirkung der Hitze wird nicht bloß das Molybdän in Molybdänſäure, ſondern auch der Schwefel gänzlich in Schwefelſäure verwandelt. Bei einem hinlänglichen Ueberſchuſſe von Säure (z. B. 5 Unzen jenes Gemiſches auf 100 Gran des Waſſerbleis) läßt ſich die Schwefelſäure (vollends wenn man das Ganze noch mit einer Unze Salzſäure verſetzt und verdünnt) durch ſalzſ. Baryt vollkommen ausſcheiden, ohne daß man zu befürchten hat, daß zugleich molybdänſ. Baryt mit niederfalle, der vielmehr in der überflüſſigen Säure aufgelöſt bleibt. Doch bemerkt Brandes, daß man mit der Ausſonderung des abgeſonderten Schwerſpaths (auch bei Beobachtung jener Regel) nicht zu lange zögern dürfe, denn als er die zuerſt vom Niederſchlage abfiltrirte ſaure Flüſſigkeit getrennt von dem Abwaſchwaſſer einige Tage ſtehen gelaſſen hatte, ſo ſetzten ſich am Boden des Glaſes und an den Wänden deſſelben eine ziemliche Menge ſehr kleiner ſpießiger im Waſſer unauflöslicher Kryſtalle ab, welche aus molybdänſ. Baryt beſtanden. Der nach dem Schwerſpath berechnete Schwefel abgezogen vom Ganzen giebt die Menge des Metalls. So fand Brandes den Molybdänkies zuſammengeſetzt aus

Molybdän	59,6
Schwefel	40,4

Was von dem nach der Proportionenlehre berechneten Verhältniſſe 59,803 M. und 40,197 S. faſt nicht abweicht. Die Formel iſt MoS^2.

400. Molybdänoxyde und Molybdänſalze. Molybdänſaures Blei (Gelbbleierz). Trennung vom Blei.

In der Natur hat man bis jetzt nur ein Oxyd des Molybdäns, den Molybdänocker, von ſchwefelgelber Farbe als Ueberzug des Waſſerbleis gefunden. Sollte

derſelbe mit dem fünften Oxyde Buch. übereinſtimmen? Von Salzen hat ſich bis jetzt nur das molybdänſaure Blei (Gelbbleierz) in der Natur gefunden. Klaproth fand die Salzſäure als das beſte Zerlegungsmittel deſſelben. In dieſer löſt ſich (bis auf einen kleinen Antheil an Kieſelerde) alles klar und farblos auf, die Flüſſigkeit ſetzt aber bald häufige Kryſtalle von ſalzſaurem Blei ab, die beim weiteren Abrauchen ſich noch vermehren. Man ſondert dieſe durch Filtriren ab, und die durchgelaufene Flüſſigkeit iſt dann die Doppelſäure von Salzſäure und Molybdänſäure. Dieſe verwandelte ſich aber ſchon bei weiterm Concentriren in molybdänige Säure, indem die ſich anſetzende Rinde ſchön blau anlief, und die ganz concentrirte Auflöſung nahm eine ſchön dunkelblaue Farbe an, die ſich aber durch Verdünnung mit Waſſer wieder verlor. Die Verbindung der Molybdänſäure mit Salzſäure wurde nun mit Salpeterſäure verſetzt, im Sandbade abgedampft, wobei die blaue Farbe verſchwand, und gelbes Molybdänoxyd ſich abſchied. Nachdem das Abdampfen bis zur völligen Trockne fortgeſetzt war, wurde der zurückgebliebene citronengelbe Molybdänkalk geſammelt und gewogen. So fand Klapr. dieſes Salz zuſammengeſetzt aus:

Bleikalk	64,42
Molybdänkalk	34,25
	98,67

Die Nichtübereinſtimmung dieſes Reſultats mit der oben nach der Proportionenlehre angegebenen Miſchung des molybdänſauren Bleis liegt mit darin, daß Klapr. von einem unrichtigen Datum in Anſehung der Zuſammenſetzung des ſalzſauren Bleis ausgieng, denn er rechnete für 74½ Gr. ſalzſ. Blei 64,42 Gran Bleioxyd, da nur 59,6 in Rechnung zu bringen ſind. Nach dieſer

Correction würde die Analyſe beſſer übereinſtimmen, wenn nicht die geringe Menge der unmittelbar dargeſtellten Molybdänſäure im Wege ſtände. Sollte aber wirklich das gelbe Molybdänoxyd eine noch niedrigere Oxydationsſtufe als die weiße Molybdänſäure ſeyn, ſo würde allerdings die Menge der letztern durch Hinzurechnung des noch fehlenden Sauerſtoffs etwas größer ausfallen.

XXI. Scheel oder Wolfram.

401. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Stahlgrau, ziemlich ſtark glänzend, ſehr hart, kaum von der Feile angreifbar, ſpröde, von 17,4 ſpecif. Gew. nach Bucholz, 17,6 nach d'Elhuyar, ſehr ſtrengflüſſig, ſchwieriger als Mangan.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es ſich nicht an der Luft, bei ſtarker Erhitzung dagegen mit Feuerentwickelung. Waſſer, auch durch Salzſäure und Schwefelſäure unterſtützt, wirkt nicht oxydirend darauf.

Es bildet mit Sauerſtoff

1) ein Suboxyd, das erhalten wird, wenn man über in einer glühenden Porcellanröhre enthaltenen Scheelſäure Waſſerſtoffgas leitet, ein braunes Pulver darſtellend, das nicht bis zum Glühen erhitzt ſich an der Luft entzündet, und wie Zunder zu Scheelſäure verbrennt;

2) blaues Oxyd, welches beim Glühen des ſcheelſauren Ammoniaks in verſchloſſenen Gefäßen als eine indigblaue Subſtanz zurückbleibt, auch aus der gelben Scheelſäure durch Uebergießen mit ſalzſaurer Zinnoxydulauflöſung erhalten werden kann, und durch Erhitzen an

der Luft unter einer Gewichtszunahme von 2 pC. in Scheelſäure übergeht*);

3) gelbes Oxyd, Scheelſäure, Wolframſäure, Tungſteinſäure (A. wolframicum). Schwefelgelb (im ganz reinen Zuſtande nach Berz. orangegelb, in ſtrenger Hitze ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün werdend) von 6,12 ſpecif. Gewicht, geſchmacklos, röthet wenigſtens im geglühten Zuſtande Lackmus nicht, übt aber auf die Salzbaſen eine vollkommen neutraliſirende Kraft aus, und hat deßwegen den Namen einer Säure erhalten.

Das gelbe Oxyd wird für ſich im Reductionsfeuer blau oder ſchwarz, ſchmilzt aber nicht. Von Borax wird es auf Platindrath leicht in der äußern Flamme zu einem klaren farbloſen Glaſe aufgelöſt. Im Reductionsfeuer wird das Glas von einem geringen Zuſatze gelblich, welche Farbe beim Abkühlen zunimmt, bei mehrerem Zuſatze des gelben Oxyds wird das Glas dunkelgelb und bei der Abkühlung klar blutroth. Mit dem Phosphorſalze verhält es ſich in der äußern Flamme wie mit dem Borax, im Reductionsfeuer wird das Glas ſchön und rein blau, ſchöner wie das von Kobalt durch Verbindung des Oxyds Nr. 2 mit der Säure. Enthält das gelbe Oxyd Eiſen, ſo bekömmt das Glas eine ganz andere Farbe im Reductionsfeuer,

---

*) Auch in manchen andern Fällen erhält man dieſes blaue Oxyd, z. B. durch Ausſetzen des gelben Wolframoxyds an das Sonnenlicht, durch Ausſetzen einer Auflöſung von Wolframſäure in Ammoniak, welche mit Salzſäure und Alkohol verſetzt worden iſt, an daſſelbe. Eben ſo enthält ohne Zweifel die blaue Auflöſung, welche man erhält, wenn man in eine ſaure Auflöſung von Wolframſäure Zinn oder Zink legt, dieſes blaue Oxyd.

es wird nehmlich **blutroth**. Ein Zuſatz von Zinn ſchafft dieſe Reaction des Eiſens fort, und das Glas bekömmt eine grüne oder blaue Farbe. Von **Soda** wird das gelbe Oxyd zu einem klaren dunkelgelben Glaſe ſowohl auf Platindrath als auf der Kohlen-Unterlage aufgelöſt.

Das gelbe Oxyd bildet kein Hydrat, und iſt auch im Waſſer nicht merklich auflöslich.

Das Wolfram-Metall wird nur von der Salpeterſäure, dem Königswaſſer und der oxydirten Salzſäure oxydirt. Eigentliche Wolframſalze, in welchen das Wolfram die Rolle der Baſe ſpielte, giebt es nicht.

Das gelbe Oxyd iſt nehmlich nur in der Salzſäure etwas löslich.

Dagegen bildet dieſes Oxyd mit den Salzbaſen ſehr beſtimmte Verbindungen, in welchen es die Rolle einer **Säure** ſpielt. Dieſe Salze ſind unter den Namen der ſcheel- oder wolframſauren (Wolframiate) bekannt. Die ſcheelſauren Alkalien und Erden ſind farblos, ſie ſind feuerbeſtändig, wenn die Baſis fix iſt. Nur das ſcheelſaure Kali, Natron, Lithon, Ammoniak und die ſcheelſ. Bittererde ſind im Waſſer auflöslich, ſie ſchmekken bitter metalliſch.

Die Auflöſung der ſcheelſauren Alkalien wird

1) Durch Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure in der Kälte **weiß**, **pulverig***) gefällt, ein Doppelſalz aus gelbem Wolframoxyd, Alkali und der angewandten Säure, oder nach Berzelius auch bloß aus Wolframoxyd, der angewandten Säure und Waſſer (ſ. unten Wolfram) beſtehend, in der Hitze in **gelben Flocken** niedergeſchlagen (gelbes Oxyd);

*) Salpeterſäure bewirkt nach Berz. einen citronengelben Niederſchlag. Phosphorſäure fällt nach Klapr. nichts.

2) durch ſchwefelſaure Salze weiß;

3) durch eſſigſaures und ſalpeterſaures Blei weiß;

4) durch ſalpeterſaures Silber weiß;

5) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien nicht verändert, wenn aber Salpeterſäure hinzugefügt wird, ſo wird ein braungraues Pulver abgeſchieden, und die Flüſſigkeit geht beim Zuſatze mehreren hydrothionſ. Ammoniaks durchs Grüne ins Blaue über (in Folge einer Desoxydation);

6) durch blauſaures Eiſenkali unverändert.

402. Quantitative Beſtimmung.

Die einzige ſichere Grundlage der Berechnung gewährt das gelbe Oxyd. Durch Salpeterſäure wird das Scheel, wenn es auf einer niedrigern Oxydationsſtufe ſich befinden ſollte, auf dieſe höhere gebracht, und da das gelbe Oxyd in der Salpeterſäure nicht auflöslich iſt, dadurch zugleich von denjenigen Stoffen getrennt, die in dieſer auflöslich ſind. Aus dem Rückſtande wird dann das Scheeloxyd durch Aetz-Ammoniakflüſſigkeit, in welcher es ſich auch ſchon in der Kälte leicht auflöſt, ausgezogen, die von dem Unaufgelöſten abfiltrirte Flüſſigkeit abgeraucht, und alles Flüchtige in der Glühhitze verjagt, wo dann am Ende reines gelbes Oxyd zurückbleibt.

100=85,79 Matall.

403. Wolfram-Erze. Wolfram und Tungſtein oder Schwerſtein. Trennung des Wolframs vom Eiſen und Kalk.

1) Wolfram.

Das Scheelmetall kömmt noch ſeltener als das Molybdän und Chrom vor, und iſt bis jetzt nur in zwei Verbindungen, und in beiden, wie es ſcheint, als Säure gefunden worden. Die eine Verbindung, von

welcher das Metall ſeinen Namen erhalten hat, iſt der Wolfram. Berzelius hat neuerlich dieſen einer ſorgfältigern Analyſe unterworfen. Bloße Säuren, wie namentlich die Salzſäure, reichen nicht zum völligen Aufſchließen des Minerals hin. Berz. bediente ſich daher des ſauren ſchwefelſauren Kalis, mit deſſen fünffachem Gewichte er in der Glühhitze im Platintiegel daſſelbe zum Fluß brachte. a) Durch Aufweichen in kochendem Waſſer wurde das Ganze in zwei Theile geſchieden, in eine ſaure Auflöſung, und in einen weißen voluminöſen Abſatz. Dieſer wurde auf ein Filter gebracht, und wohl gewaſchen; ſobald das durchs Filter Gehende anfing, das bereits Durchgegangene zu trüben, wurde das letztere weggenommen, und das Abſpühlwaſſer für ſich geſammelt, weil es nun deutlich die Säure (nehmlich das Wolframoxyd) auflöſte. Das auf dem Filter Gebliebene (die Wolframſäure) löſte ſich größtentheils im Aetz-Ammoniak mit Hinterlaſſung eines roſtgelben Pulvers auf. Die ammoniakaliſche Auflöſung wurde zu jenem letzten Abſpühlwaſſer gemiſcht, aus welchem ſich nach einigen Stunden ein geringer Theil Eiſenoxyd abſonderte. b) Die ſaure Auflöſung wurde durch kohlenſäuerliches Kali kochend gefällt, der Niederſchlag zu jenem in a abgeſchiedenen Eiſenoxyd gemiſcht, in Salzſäure aufgelöſt, die Auflöſung mit cauſtiſchem Ammoniak neutraliſirt, durch bernſteinſ. Ammoniak gefällt, geglüht, und hinterließ bei Wiederauflöſung in verdünnter Salzſäure ein weißes Pulver, das nach dem Glühen ſtrohgelb erſchien, und Wolframſäure war. c) Die durch bernſteinſ. Ammoniak gefällte Flüſſigkeit gab auf die bekannte Weiſe weiter zerlegt ſchwarzes ins Braune ſich ziehendes Manganoxyd und Kieſelerde. d) Die in Ammoniak aufgelöſte Wolframſäure wurde der Wirkung eines Stroms von geſchwefeltem Waſſerſtoffgas ausgeſetzt, bis das Alkali

davon geſättigt war, die Flüſſigkeit blieb klar. Beim Zuſatz der Salpeterſäure fällte ſich ein braungraues Pulver. Die Flüſſigkeit wurde ſo genau als möglich neutraliſirt, filtrirt, und der Niederſchlag aufs Filter genommen. Das Durchgelaufene, ſo wie das Ausſüßwaſſer, das den Niederſchlag allmählig wieder auflöſte, hatte eine rothbraune Farbe. Beim allmähligen tropfenweiſen Zugießen von hydrothionſ. Ammoniak gieng die Flüſſigkeit durchs Grüne in das dunkel Indigblaue über, ohne daß ein Niederſchlag entſtand. Sowohl der Rückſtand vom Ausſüßwaſſer als das auf dem Filter Zurückgebliebene gaben nach dem gehörigen Calciniren reines gelbes Wolframoxyd, das nach der Digeſtion von einigen Stunden ſich ohne Rückſtand in verdünntem cauſtiſchem Ammoniak auflöſte. e) Die blaue Flüſſigkeit (d) wurde abgedunſtet, wobei ſie ihre Farbe verlor, grün, gelb und zuletzt farblos wurde. Da nur eine geringe Menge zurückblieb, wurde ſie mit conc. Salpeterſäure verſetzt, wodurch ein häufiger ſchwerer weißer Niederſchlag entſtand. Das Klare wurde abgegoſſen, und der Niederſchlag wurde mit etwas verdünnter Salpeterſäure gewaſchen, worauf er im Platintiegel eingetrocknet wurde. Durch eigens dazu angeſtellte Gegenverſuche erfuhr Berzelius, daß dieſes weiße Pulver eine chemiſche Verbindung von Schwefelſäure, Wolframſäure und Waſſer iſt, die in reinem Waſſer auflöslich iſt, aber aus dieſer Auflöſung wieder durch Salpeterſäure gefällt wird, gerade ſo wie der gelbe Niederſchlag, welchen die Salpeterſäure in wolframſ. Ammoniak hervorbringt, eine Verbindung von Salpeterſäure, Wolframſäure und Waſſer iſt, die in nicht unbedeutender Menge von reinem Waſſer aufgelöſt wird, aber daraus durch Zuſatz von Salpeterſ. wieder niederfällt. Durch Glühen hinterließ jenes weiße Pulver unter Entwickelung von Schwefelſäure reines

hellgelbes Wolframoxyd. f) Die ſalpeterſaure Flüſſigkeit hinterließ nach dem Abrauchen und Glühen ein gelbes zuſammengebackenes Pulver, welches ſich wie die 3fache Verbindung von Schwefelſäure, Wolframſäure und Kali verhielt. g) Jenes in a nach dem Ausziehen der Wolframſäure durch Ammoniak auf dem Filter geſammelte roſtgelbe Pulver verhielt ſich bei weiterer Zerlegung durch Salzſäure als ein baſiſches wolframſaures Eiſenoxydſalz, doch verhielt ſich die abgeſchiedene Wolframſäure, ohngeachtet ihres nur dieſe anzeigenden äußern Anſehens, nicht als ganz reine, ſondern als Alaunerde= oder Kieſelerdehaltige, indem ſie vor dem Löthrohre im Reductionsfeuer ſchwarz wurde und keine blaue Perle mit Flüſſen gab. — Bei einem andern Verfahren, wo der Wolfram mit dem 4fachen Gewichte kohlenſäuerlichen Natrons geſchmolzen wurde, um Mangan und Eiſen noch genauer zu beſtimmen, wurde wirklich ein kleiner Rückhalt von Kieſelerde entdeckt. Berzelius erhielt als Reſultat dieſer Analyſe, nach Abrechnung des hinzugekommenen Sauerſtoffs der Oxyde des Eiſens und Mangans, die im Foſſile als Oxydule angenommen werden müſſen, doch einen Zuwachs von 4,565 pC. nehmlich

Wolframſäure	78,775
Eiſenoxydul	18,320
Manganoxydul	6,22
Kieſelerde	1,25
	104,565

und erklärt ſich denſelben daraus, daß Schwefelſäure und Kali den letzten Portionen Wolframſäure angehängt haben, zu deren Abtrennung ihm keine Methode bekannt ſey. Man müſſe ſich alſo begnügen, alles das für Wolframſäure zu halten, was nicht Eiſenoxydul, Manganoxydul und Kieſelerde ſey, und ſo reducirt er die Menge der Wolframſäure auf 74,46. Sollte aber dieſe Ge-

wichtszunahme nicht vielmehr daher rühren, daß das Wolfram, das ſich in dem Erze auf einer niedrigeren Oxydationsſtufe als blaues Oxyd befindet, auf eine höhere des gelben verſetzt worden iſt, und ſo an Gewicht zugenommen hat? Das ganze elektriſche und galv. Verhalten des Wolframs, ſein metalliſcher Glanz, vollkommne Undurchſichtigkeit u. ſ. w. machen es mir ſehr unwahrſcheinlich, daß hier eine wirklich ſalzige Verbindung im engern Sinne ſtatt findet. Berzelius, bei der Annahme von Wolframſäure und Berechnung der Miſchung nach dem Sauerſtoffgehalt giebt folgende Formel:

$$\dot{Mg}\dddot{W} + 3\,\ddot{Fe}\dddot{W}.$$

2) Schwerſtein oder Tungſtein. Wolframſaurer Kalk.

Scheele*) ſtellte bekanntlich aus dieſem zuerſt das gelbe Wolframoxyd dar. Nachher unterſuchte auch Klaproth**) denſelben — ferner unternahmen Bucholz und Brandes***) eine Reihe von Verſuchen, um das einfachſte und wohlfeilſte Mittel zu ſeiner Zerlegung auszumitteln; endlich unternahm auch Berzelius†) eine Zerlegung deſſelben. Beide erſtere zerlegten den Schwerſtein durch abwechſelndes Ausziehen mit Salpeterſäure, welche den Kalk auflöſte, und Ammoniak, welches das ausgeſchiedene gelbe Oxyd in ſich aufnahm, Bucholz und Br. fanden, daß die Schwerſteine ſich vielmehr gleichſam durch eine einzige Operation mittelſt der fünffachen

*) Scheeles ſämmtl. Werke v. Hermbſtädt. II. Bd. 124.

**) Beiträge III. 44.

***) Schw. XX. 285.

†) ebend. XVI. 487.

Menge Salpeterſäure von 1185 ſpec. Gew. durch drei- und der zehnfachen durch zweiſtündiges Sieden aufſchließen und vollkommen zerlegen laſſen, nur dürfe nie unterlaſſen werden, das vom Kalk getrennte Wolframoxyd durch Auflöſen in Ammoniak von der Kieſelerde zu trennen, auch durch Abrauchen und Glühen rein darzuſtellen. Berzelius befolgte im Weſentlichen daſſelbe Verfahren, nur daß er zweimal Salpeterſäure bis zur Trockne über den Schwerſtein abzog, den ſalpeterſ. Kalk mit Alkohol auszog, und durch eine Auflöſung von ſchwefelſ. Ammoniak im Alkohol (ſehr ſtarker Alkohol löſt indeſſen von ſchwefelſ. Ammoniak ſehr wenig auf) zu Gyps niederſchlug, auch das Wolframoxyd in Ammoniak auflöſte, wobei ein Theil unzerſetzter Schwerſtein zurückblieb, deſſen Zerlegung auf dieſelbe Weiſe unternommen wurde, aber etwas träger vor ſich gieng, weil ſich in dieſen noch unzerlegten Antheil alle Kieſelerde zurückgezogen hatte.

Uebrigens würde nach dieſen Analyſen der Tungſtein daſſelbe Verhältniß des Sauerſtoffs der Baſe und Säure zeigen, wie der Wolfram, was freilich wieder mehr für die Anſicht ſpricht, daß dieſer gleichfalls ein Wolframiat iſt.

404. Verwechſelung des gelben Wolframoxyds mit der Molybdänſäure. Trennung derſelben von einander.

Gelbes Molybdänoxyd, unter welcher Form das Molybdän am häufigſten ausgeſchieden wird, und gelbes Wolframoxyd könnten in einzelnen Fällen mit einander leicht verwechſelt werden. Durch paſſende Löthrohr-Verſuche würden ſie indeſſen doch bald ihrer Eigenthümlichkeit nach erkennbar ſeyn, indem in der Reductionsflamme das gelbe Molybdänoxyd mit dem Phosphorſalze eine ſchön grüne, das Wolframoxyd eine ſchön

blaue Glasperle giebt, auch iſt erſteres auf der Kohle zu kleinen Tröpfchen, die jedoch ſchnell von der Kohle eingeſogen werden, ſchmelzbar, während letzteres ganz unſchmelzbar bleibt. Beide verändern übrigens ihre gelbe Farbe ins Dunkle, was dem Blau bei beiden am nächſten kömmt. — In ihrem Verhalten gegen Laugenſalze, Säuren, Metalloxyde ſtimmen ſie übrigens ſehr nahe mit einander überein, und es möchte wohl große Schwierigkeiten haben, ſie von einander zu trennen, wenn ſie vereinigt vorkommen. Das beſte Mittel würde wohl die Behandlung mit Salzſäure und Alkohol ſeyn, wodurch das gelbe Molybdänoxyd in blaues, leicht auflösliches Oxyd verwandelt wird, während das gelbe Scheeloxyd unverändert bleibt.

XXI. Cerium.

405. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Das Cerium iſt von Vauquelin metalliſch dargeſtellt worden in kleinen Kugeln grau, ſpröde, härter als Gußeiſen, und nur in Königswaſſer auflöslich, durch Childrens große galvaniſche Batterie aus dem Cerit reducirt verbrannte es mit lebhafter Flamme. Man kennt bis jetzt zwei Oxydationsſtufen:

1) Ceriumoxydul (O. cerosum) in Geſtalt eines weißen Pulvers*) (aus dem kohlenſ. Ceriumoxydul bereitet, etwas ins Gelbliche ſich ziehend. Berz.)

---

*) Von Thomſon wird die Exiſtenz dieſes Oxyduls zweifelhaft gemacht, indem die durch Ammoniak aus den Cerium-Auflöſungen niedergeſchlagenen weißen Flocken ſchon beim bloßen Trocknen braun werden. Vielleicht iſt es nur das ſtarke Glühen, was das Cerium-Oxyd in den Säuren ſo ſchwer auflöslich macht, und die Ceriumſalze enthalten wirklich nur Oxyd.

2) Ceriumoxyd (O. ceriсum), in welches ſich das Oxydul durch Glühen beim Zutritt der Luft verwandelt, ein zimmtbraunes (nach Berzelius mehr roſtfarbenes, wie ich gleichfalls finde), unſchmelzbares, geſchmackloſes Pulver.

Vom Borax wird das Oxyd in der äußern Flamme zu einem gelblich grünen oder dunkelgelben Glaſe aufgelöſt, deſſen Farbe beim Abkühlen blaßgelb wird. Im Reductionsfeuer verſchwindet die Farbe. Wird viel Oxyd zugeſetzt, ſo wird das Glas beim Abkühlen emailweiß und kryſtalliniſch. Im Ganzen verhält es ſich eben ſo gegen Phosphorſalz. Soda iſt ohne Wirkung darauf.

Beim Niederſchlagen aus ſeinen Auflöſungen ſcheint das Ceriumoxydul mit dem Waſſer ſich zu Hydrat zu verbinden, das nach Thomſon (Zerlegung des Allanits in Gilb. 44. S. 113) zu einer halbdurchſichtigen, braunen, dem arab. Gummi ähnlichen Maſſe eintrocknet.

Das Ceroxydul bildet mit den Säuren Salze, die mit den Salzen der Yttererde die größte Aehnlichkeit haben. Dieſe ſind theils auflöslich, theils unauflöslich im Waſſer; die unauflöslichen ſind weiß, die auflöslichen geben in concentrirter Geſtalt amethyſtrothe, in verdünntem Zuſtande farbloſe Auflöſungen, ſie ſchmecken ſüß und ſchrumpfend, und reagiren ſtets ſauer. Die Auflöſung der auflöslichen Oxydulſalze, namentlich des ſalpeterſ. und ſalzſ. wird:

1) durch Zink nicht verändert (nur wenn Eiſen vorhanden iſt, ſollen ſie nach Thomſon langſam ein gelblich-rothes Pulver fallen laſſen); gefällt.

2) durch ätzende fixe Alkalien und Ammoniak weiß als Oxydul, im Ueberſchuß unauflöslich;

3) durch kohlenſaure fixe Alkalien und kohlenſaures Ammoniak weiß als kohlenſaures Ceroxydul, auflöslich in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels;

4) durch phosphorſaure Laugenſalze weiß, in Salpeterſäure auflöslich;

5) durch Schwefelſäure bei Gegenwart von Kali, alſo namentlich durch ſchwefelſaures Kali, weiß, als Doppelſalz;

6) durch Kleeſäure und kleeſaure Alkalien weiß, anfangs käſig, dann pulverig werdend, in Salpeterſäure nach Thomſon auflöslich;

7) durch weinſteinſaure Alkalien eben ſo, in Säuren noch leichter auflöslich;

8) durch bernſteinſaure nnd benzoëſaure Alkalien weiß, käſeartig, doch nur bis zu 100facher Verdünnung;

9) durch arſenikſaure Alkalien weiß;

10) durch blauſaures Eiſenkali weiß, in Salpeterſäure auflöslich;

11) durch Hydrothionſäure nicht verändert, durch hydrothionſaures Ammoniak weiß, wie durch bloßes Ammoniak;

12) durch Galläpfeltinktur braun gefärbt, ohne Niederſchlag (nach Thomſon grau gefällt).

Das Cerium-Oxyd iſt in Säuren nur in ſehr geringer Menge mit röthlich-gelber Farbe auflößlich, mit Ausnahme der Salzſäure, welche unter Mitwirkung der Wärme es in Oxydul unter Entwickelung von oxydirter Salzſäure verwandelt.

406. Quantitative Beſtimmung.

Man ſchlägt das Cerium-Oxydul aus der ſalzſauren oder ſalpeterſauren Auflöſung durch Ammoniak nieder und glüht es in einem offenen Tiegel, bis es voll-

kommen zimmtbraun iſt. Nach den Umſtänden kann man es auch durch kleeſaures Ammoniak niederſchlagen und eben ſo behandeln.

100 zimmtbraunes Cerium-Oxyd = 79,3 Metall
= 93,3 Ceriumoxydul.

Auch aus dem kohlenſauren Ceriumoxydul ließe ſich das Ceriumoxyd darſtellen, da nach Klaproth daſſelbe ſeine Kohlenſäure in der Glühhitze vollkommen fahren läßt. 100 gut getrocknetes kohlenſ. Cerium-Oxydul ſind = 63,51 Oxydul.

407. Trennung des Ceriums vom Eiſen, Mangan, der Yttererde und Kieſelerde. Zerlegung des Cerits.

Das Cerium-Oxyd hat ſich bis jetzt nur in wenigen Mineralien vorgefunden. Den vorherrſchenden Beſtandtheil macht es im Cererit. Hier kömmt das Cerium-Oxydul mit Eiſen, Kieſelerde, Kalk verbunden vor. Salpeterſalzſäure ſchließt dieſes Foſſil vollkommen auf, Kieſelerde bleibt unaufgelöſt. Nun neutraliſirte Klaproth *) durch Ammoniak bis zur anfangenden Trübung, ſchlug dann durch bernſteinſaures Ammoniak das Eiſen, hierauf durch Ammoniak das Cerium-Oxyd, und zuletzt durch kohlenſaures Kali den Kalk nieder.

Da das auf dieſe Weiſe abgeſchiedene Ceriumoxyd leicht einen Rückhalt von Eiſen enthalten könnte, auch ohne Zweifel mit dem bernſteinſauren Eiſenoxyd etwas bernſteinſaures Cerium-Oxydul mit niederfällt, ſo gebe ich der von Laugier **) empfohlnen Methode, Cerium von Eiſen zu trennen, die ich ſehr bewährt gefunden

*) Beiträge IV. 140.

**) Trommsd. J. d. Ph. XXV. 2. 429.

habe, den Vorzug, die darin beſteht, in Salpeterſäure aufzulöſen, abzurauchen, wieder aufzulöſen, wobei ſchon ein Theil Eiſen und Mangan unaufgelöſt bleibt, durch Aetz-Ammoniak niederzuſchlagen, und den röthlichen Niederſchlag noch feucht in Kleeſäure zu tragen, die das Eiſenoxyd vollkommen auflöſt, und das Cerium-Oxyd unaufgelöſt zurückläßt, das dann, da es zum Theil in unauflösliches kleeſ. Cerium-Oxyd verwandelt worden iſt, geglüht werden muß. Man könnte auch (nach Thomſon) das Cerium aus der eiſenhaltigen Auflöſung durch kleeſaures Ammoniak niederſchlagen.

Das Verfahren zur Trennung von der Yttererde, mit welcher das Cerium-Oxydul im Yttertantalit vereinigt vorkömmt, und mit welcher daſſelbe in den meiſten Eigenſchaften eine ſehr große Aehnlichkeit zeigt, iſt bereits I. Bd. S. 492 ausführlich vorgetragen worden.

Im Allanit kömmt es mit Kieſelerde, Kalk, Thonerde, Eiſenoxyd verbunden vor, von welchen die Scheidung auf dieſelbe Weiſe geſchieht.

XXII. Tantal.

408. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Iſt als eigentliches Metallkorn bis jetzt noch nicht dargeſtellt, aber im Kohlentiegel in der Weißglühhitze aus der Tantalſäure in einem poröſen Zuſtande, ſtahlgrau, auf dem Wetzſtein zu ſchleifen, und dann beſonders Metallglanz zeigend, Glas ritzend, zu einem dunkelbraunen, nicht metalliſch-glänzenden Pulver zerreibbar *).

*) Eigenſchaften des Tantal-Metalls u. ſ. w. von Gahn, Berzelius und Eggertz. Schw. XVI. 437.

Das ſo erhaltene Metall oxydirt ſich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, bis zur Rothglühhitze erhitzt verglimmt es, und verwandelt ſich in ein grauweißes Oxyd. Man kennt mit Sicherheit nur eine Oxydationsſtufe.

Das weiße Tantal-Oxyd oder die Tantalſäure *) (O. tantalicum), ein weißes, unſchmelzbares, feuerbeſtändiges, geſchmack- und geruchloſes Pulver von 6,5 ſpecif. Gewicht.

Für ſich iſt das Tantaloxyd unveränderlich vor dem Löthrohre. Von Borax wird es zu einem farbloſen Glaſe aufgelöſt, das bei größerem Zuſatze beim Abkühlen emailweiß wird. Die farbloſe Perle, welche das Phosphorſalz giebt, wird dagegen unter gleichen Umſtänden beim Abkühlen nicht unklar. Mit kohlenſäuerlichem Natron ſchmilzt es nicht zur Perle zuſammen, wodurch es ſich vorzüglich von der Kieſelerde unterſcheidet.

Es verbindet ſich mit Waſſer, und erſcheint dann voluminös, ſchneeweiß, und röthet Lackmus.

Die Säuren wirken nicht auf das auf die oben angegebene Weiſe reducirte Tantal, ſelbſt nicht das Königswaſſer.

Das geglühte Oxyd löſt ſich nur in kochender Schwefelſäure oder Salzſäure in geringer Menge auf, dagegen in Salpeterſäure oder Eſſigſäure faſt gar nicht. Das

---

*) Berzelius führt daſſelbe unter beiderlei Namen in ſeinen Tabellen auf, doch unterſcheidet er einigermaßen noch jenes weißgraue Oxyd, zu deſſen Bildung 100 Metall nur 4,2 Sauerſtoff angezogen haben, und in das ſich die Tantalſäure verwandelt, wenn man über ſie im glühenden Zuſtande Waſſerſtoffgas ſtreichen läßt, von letzterer.

Hydrat ſoll nach Wollaſton *) in der Klee-, Weinſtein-ſäure und Citronenſäure auflöslich ſeyn, was indeſſen dieſer treffliche Forſcher für reines Hydrat nahm, iſt ohne Zweifel wie beim Titan nichts anders als ſaures, tantalſaures Alkali (denn er bereitet es durch Niederſchlagung einer Auflöſung des Tantaloxyds in Laugenſalz), und ſo fällt der anſcheinende Widerſpruch zwiſchen ihm und Berzelius hinweg, welcher die Auflöslichkeit des reinen Tantaloxyds in jenen Säuren läugnet, dagegen fand, daß vorzüglich ſaures kleeſaures, weniger ſaures weinſteinſaures Kali das Tantal-Oxyd in ziemlicher Menge auflöſen, um Doppelſalze damit zu liefern:

1) Es giebt nur ein Reagens, durch deſſen Wirkung das Tantaloxyd mit einiger Sicherheit zu erkennen, und von der ihm ſo nahe verwandten Kieſelerde leicht zu unterſcheiden iſt, nehmlich die Galläpfeltinctur. Zu dieſem Behuf muß man das Tantaloxyd durch Schmelzen in Laugenſalz auflöſen, und eine hinlängliche Menge von Säure hinzuſetzen, um das Uebermaß von Laugenſalz zu ſättigen; zugeſetzte Galläpfeltinctur wird nun einen orangegelben Niederſchlag bewirken; dieſer Niederſchlag wird indeſſen auch durch einen Ueberſchuß von freier Säure, insbeſondere von Kleeſäure und Weinſteinſäure, gehindert, kömmt aber dann beim Zuſatze von kohlenſaurem Ammoniak ſogleich zum Vorſchein. Auch das durch Säure aus der alkaliſchen Auflöſung friſch gefällte noch feuchte Tantaloxyd wird durch Uebergießen mit Galläpfeltinctur orangegelb, und die überſtehende Flüſſigkeit gelb.

2) Weder Hydrothionſäure noch hydrothionſaure Alkalien bringen ſo wenig in den alkaliſchen als in der

*) Schw. I. 520.

durch Säure abgeſtumpften Auflöſung des Tantaloxyds eine Veränderung hervor, eben ſo wenig

3) blauſaures Eiſenkali *).

Das Tantaloxyd iſt vorzüglich geneigt, mit Alkalien eine Verbindung einzugehen. Mit dem 8fachen Gewichte kohlenſ. Kalis geſchmolzen erhält man durch Aufweichen mit Waſſer eine vollkommen klare Auflöſung. Auch im Natron löſt ſich das Tantaloxyd auf, doch vorzüglich nur mit Beihülfe der Wärme; beim Erkalten ſchlägt ſich der größte Theil des Tantaloxyds mit Natron verbunden nieder. Säuren ſchlagen aus dieſen Auflöſungen weiße Flocken nieder. Die Wirkung anderer Reagentien iſt bereits angemerkt worden.

409. Quantitative Beſtimmung. Zerlegung der Tantal-Erze. Trennung von Eiſen, Mangan, Kieſelerde, Yttererde.

Das Tantal kömmt nur in ſehr wenigen Verbindungen nur oxydirt, und wahrſcheinlich nur als Tantalſäure mit andern Oxyden, die ſich baſiſch gegen dieſelbe verhalten, vor. Das 5fache Gewicht kohlenſäuerlichen Kalis, welchem das Doppelte an Borax zugeſetzt war, fand Wollaſton vorzüglich geeignet zum Aufſchließen der Tantalerze. Behandelt man alsdann die geſchmolzene Maſſe mit verdünnter Salzſäure, ſo bleibt das Tantal

*) Thenard will durch letzteres einen dunkel olivengrünen, durch erſtere einen rothbraunen Niederſchlag erhalten haben, aus ohne allen Zweifel unreinen, (titan- und eiſenhaltigen) Auflöſungen. In der Auflöſung des Tantaloxyds in ſaurem kleeſaurem Kali bereitet Hydrothion-Alkali zwar einen weißen Niederſchlag, aber es entwickelt ſich dabei Schwefelwaſſerſtoffgas, und die Wirkung iſt dieſelbe, wenn bloßes Alkali angewandt wird.

als weißes Tantaloxyd-Hydrat zurück, und Mangan, Eiſen, auch Kieſelerde löſen ſich auf, deren Trennung dann auf die bekannte Weiſe vorgenommen wird. Iſt der Abſatz gefärbt, ſo muß er noch mit Salzſäure digerirt werden. Zur weitern Aufklärung des analytiſchen Verfahrens bei Zerlegung der Tantal-Erze will ich hier noch eine von Berz. beſchriebene Unterſuchung mittheilen. Zur Zerlegung des gewöhnlichen Tantalits wandte Berzelius das 8fache Gewicht ſaures ſchwefelſaures Kali an, laugte die geſchmolzene Maſſe erſt mit kaltem, dann mit kochendem Waſſer aus, digerirte ſie dann mit hydrothionſaurem Ammoniak, welches das Zinnoxyd aufnahm, und daſſelbe nach dem Abrauchen und Glühen im offenen Gefäß als weißes Pulver zurückließ; die ſo ausgezogene Maſſe wurde nun noch mit Salzſäure ausgezogen, und ſo das reine Tantaloxyd erhalten. Die ſauren Flüſſigkeiten zuſammen gegoſſen wurden dann auf die bekannte Weiſe weiter zerlegt. Verwickelter war die Analyſe des Yttrotantalits, die theils mit Aetzkali, theils mit kohlenſaurem Natron und mit ſaurem ſchwefelſaurem Kali vorgenommen wurde. Letztere mag als Muſter dienen, da ſie am wenigſten Verluſt gab.

Das ſo fein wie möglich pulveriſirte, geſchlämmte und wieder getrocknete Pulver wurde mit dem 6fachen Gewichte ſauren ſchwefelſauren Kalis eine halbe Stunde im glühenden Fluſſe erhalten.

a) Die im Waſſer löslichen Theile wurden mit Waſſer gut ausgekocht, worauf das in Waſſer unauflösliche weißgelbe Pulver 6 Stunden mit concentrirter Salzſäure digerirt wurde; die Säure wurde dann zu der Auflöſung in Waſſer gemiſcht. Das von der Säure Unaufgelöſte wurde mit Hydrothion-Ammoniak in großem Ueberſchuß übergoſſen, und damit digerirt. Es bekam

davon eine graublaue Farbe. Die Flüſſigkeit wurde abgegeſſen, und das Unaufgelöſte noch einmal mit concentrirter Salzſäure digerirt. So blieb ein weißes Pulver zurück, das geglüht wurde.

b) Die zu einander gemiſchten Auflöſungen in Waſſer und Salzſäure wurden mit cauſtiſchem Ammoniak neutraliſirt, worauf ein Strom geſchwefeltes Waſſerſtoffgas durchgeleitet wurde. Sie trübten ſich davon ſchwach, und ſetzten einen geringen Niederſchlag von dunkelbrauner Farbe ab. Er wurde aufs Filter genommen und hinterließ verbrannt Wolframſäure, deutlich mit Zinn verunreinigt. Die Auflöſung in Hydrothion-Ammoniak von (a) zur Trockne abgeraucht, und die Maſſe im Platintiegel gebrannt, hinterließ eine ähnliche, noch mehr zinnhaltige Wolframſäure. Den Zinngehalt, der überdieß gering war, abzuſcheiden, hielt Berz. für unnöthig.

c) Die mit geſchwefeltem Waſſerſtoffgas gefällte Flüſſigkeit wurde aufgekocht und mit Salpeterſäure verſetzt, um das Eiſen vollkommen zu oxydiren. Die Flüſſigkeit wurde hierauf mit cauſtiſchem Ammoniak gefällt, der Niederſchlag war weiß, wurde aber auf dem Filter gelblich. Aus der durchgelaufenen Flüſſigkeit fällte kleeſaures Ammoniak kleeſauren Kalk, welcher vor dem Löthrohre keine Spur von Mangan zeigte.

d) Der Niederſchlag in c wurde wieder in Salpeterſäure aufgelöſt, und mit kleeſ. Ammoniak gefällt. Der weiße Niederſchlag wurde aufs Filtrum genommen und gewaſchen, zuerſt, nachdem die etwas geſäuerte Flüſſigkeit durchgegangen war, mit reinem Waſſer und dann mit Waſſer, das mit etwas cauſtiſchem Ammoniak verſetzt war, weil die völlig neutrale kleeſaure Yttererde in einem geringen Grade in völlig reinem Waſſer auflöslich iſt.

e) Der erhaltene Niederſchlag wurde gebrannt, und hinterließ ein weißes Pulver. Bei Wiederauflöſung in Salzſäure blieb Tantaloxyd zurück. Die Auflöſung wurde neutraliſirt und mit Eſſigſäure verſetzt, worauf etwas Hydrothionammoniak zur Sättigung der Säure hinzuſetzt wurde, das Gefäß wurde mit einem Kork verſchloſſen und an eine warme Stelle geſtellt, wobei ſich ein dunkelrothes Pulver abſetzte, das nach dem Verbrennen Uranoxyd gab. Das Uebrige war Yttererde.

f) Die mit kleeſ. Ammon. in d. gefällte Flüſſigkeit wurde mit cauſtiſchem Ammoniak gefällt, wodurch ein gelber Niederſchlag erhalten wurde. Er wurde wiederum in Salzſäure aufgelöſt, worauf er mit kohlenſaurem Ammoniak in großem Ueberſchuſſe gefällt wurde. Dabei ſetzte ſich rothes Eiſenoxyd ab, das geglüht wurde. Die durchgelaufene alkaliſche Flüſſigkeit war gelb, und gab durchs Abdunſten gelbes Uranoxyd.

So wurden erhalten:	Tantaloxyd	60,124
	Yttererde	29,780
	Kalkerde	0,500
	Uranoxyd	6,622
	Eiſenoxyd	1,155
	Zinnhaltige Wolframſäure	1,044
		99,225

und nach dem Sauerſtoffgehalt berechnet iſt der gelbe Yttro-Tantalit $Y^3 Ta$, gemengt mit kleinen Portionen von $C^3 Ta$ und $U^3 Ta$ (doch beträgt das Subtantalas uranicus nach obigem Ausfalle bedeutend viel.

XXIV — XXVIII.

Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium.

410. Rohes Platin und deſſen Zerlegung.

Jene fünf merkwürdigen Metalle, welche in der Ue-

berſchrift genannt ſind, ſind bis jetzt ſo gut wie ausſchließend *) nur in dem rohen Platin aus St. Fé und Choco in Peru theils chemiſch vereinigt, theils unter einander gemengt gefunden worden. Wir können uns alſo hier wohl darauf einſchränken, das analytiſche Verfahren zu beſchreiben, ſie aus dieſem rein darzuſtellen, und ſowohl von andern Subſtanzen, mit welchen ſie in dem rohen Platin theils chemiſch verbunden, theils nur gemengt vorkommen, zu trennen.

1) Die rohe Platina wird erſt mit verdünnter Salpeterſalzſäure in der Kälte behandelt, um das etwa eingemengte wenige Gold und Queckſilber, das von der Amalgamationsarbeit, die damit vorgenommen worden, noch anhängen könnte, wegzunehmen.

2) Nunmehr wird dieſelbe, nachdem ſie vorher wohl abgewaſchen und getrocknet worden, in einer Retorte mit der 4fachen Menge Salpeterſalzſäure übergoſſen, welche $\frac{2}{3}$ Salzſäure von 22° Baumé oder 1170 ſpec. Gew. und $\frac{1}{3}$ rauchende Salpeterſäure von 44° Baumé oder 1450 ſpecif. Gewicht enthält **). Man erwärmt nach einiger Zeit gelinde, dann ſtärker zu Verjagung der überflüſſigen Säure, bis die Maſſe beim Erkalten

*) Faſt ausſchließend, denn allerdings hat man auch neuerlich in Braſilien und St. Domingo Platin und Palladium gefunden (Schw. I. 362.), und Vauquelin ſogar Spuren von Platin in einem Fahlerz aus Quadalcanal in Eſtremadura.

**) Berzelius bemerkt, daß man am beſten thue, die eine der Säuren erſt allein zuzugießen, z. B. erſt die Salzſäure und darauf die Salpeterſäure in kleinen Portionen, je nachdem ſie zerſetzt wird, da das Erz nur langſam aufgelöſt werde, und Digeſtionswärme nöthig habe, wobei ein Theil der Chlorine unnütz abdampft, wenn die ganze Menge beider Säuren auf einmal zugeſetzt wird.

geſteht. Man nimmt aus derſelben das Lösliche durch Waſſer hinweg, und behandelt den unaufgelöſten Theil des Erzes wiederholt von neuem auf dieſelbe Weiſe mit entſprechenden Mengen von Salpeterſalzſäure, bis dieſe ſich nicht mehr braun färbt (wovon im Ganzen ohngefähr das 16fache Gewicht des rohen Platins erforderlich iſt), wo ein ſchwarzes $\frac{1}{27}$ — $\frac{1}{22}$ des Ganzen betragendes Papier (a) unaufgelöſt bleibt. Die bei dieſen Deſtillationen übergehende ſaure Flüſſigkeit (b) enthält etwas Osmiumoxyd.

3) Die ſalzſ. Auflöſung enthält nun Platin, Palladium, Rhodium, und etwas Iridium, auch möglicher Weiſe noch einen kleinen Hinterhalt von Eiſen, Kupfer, Queckſilber (?) und Blei (zu deren Hinwegſchaffung die Operation 1 vorgenommen worden war). Sie wird ſo weit verdünnt, daß auf 1 Theil concentrirter Auflöſung das 10fache Gew. Waſſer kömmt, und ſogleich mit einer Auflöſung von Salmiak vermiſcht, wo ſich der größte Theil des Platins als gelbes ſalzſ. Platinoxydammoniak (c) niederſchlägt, mit etwas Iridiumſalmiak verunreinigt.

4) Der gelbe Niederſchlag (c) wird mehreremal nach einander abgeſpühlt, bis das Spühlwaſſer eine reine gelbe Farbe erhält, wobei man eine kleine Portion Iridium auszieht, welche des Ueberſchuſſes von Säure ungeachtet mit dem Platin gefällt wird. Hat man, wie unter Nro. 3 vorgeſchrieben worden, die Auflöſung gehörig verdünnt, ſo hält ſie zwar mehr Platin zurück, da das gefällte Doppelſalz in einem gewiſſen Grade im Waſſer auflöslich iſt, aber man erhält doch die größte Menge des Platins frei von Iridium (vgl. auch den Artikel Salmiak I. Bd. S. 200 und ſalzſ. Platinoxyd I. S. 308). Das im Spühlwaſſer

Aufgelöſte iſt jedoch nicht verloren, ſondern es kann durch Abdampfen wieder erhalten werden. Das gereinigte citronengelbe Doppelſalz wird dann durch Ausglühen im Tiegel als reines Platin in Form eines grauen ſchwammigen Pulvers dargeſtellt. Eben ſo wird der davon abgetrennte Iridiumſalmiak ausgeglüht, und das erhaltene Iridium durch Salpeterſalzſäure von einem etwanigen Hinterhalte von Platin befreit.

5) Aus der vom gelben Niederſchlag (3) getrennten Flüſſigkeit ſchlägt man ſämmtliche Metalle durch eine Eiſen- oder Zinkplatte nieder. Das mit kaltem Waſſer ausgewaſchene ſchwarze Pulver (d) wird mit Waſſer gekocht, welches den durch Säureentziehung zugleich mit gefällten Platinſalmiak, der noch in der Auflöſung zurückgeblieben war, auflöſt. Hierauf behandelt man den Niederſchlag mit kalter Salpeterſäure, welche Eiſen, Kupfer und Palladium aufnimmt; dann mit kalter Salzſäure, welche außer dem Eiſen und Kupfer auch Palladium, Platin und Rhodium in ſich nimmt. Das nochmals mit Waſſer ausgewaſchene Pulver wird erhitzt, wobei ſich nach Vauquelin Calomel, metalliſches Queckſilber und eine ſchwarze Osmium ähnliche Materie verflüchtigt.

6) Das auf die angezeigte Weiſe gereinigte Pulver (d) wird mit einem Gemiſch von Salzſäure und Salpeter behandelt, wo das ſich bildende Platinſalz unaufgelöſt bleibt, und wo man eine Auflöſung vorzüglich von Palladium und Rhodium erhält, welche beim Abdampfen Kryſtalle von ſalzſ. Palladiumoxydkali abſetzt, welche durch ihre doppelte Farbe (nach der Richtung der Axe roth, nach den übrigen Richtungen hellgrün erſcheinende 4ſeitige Säulen) ſich auszeichnend von den übrigen Kryſtallen mechaniſch getrennet werden, woraus man aus ihrer Auflöſung in Waſſer durch Kali das

Palladiumoxyd fällt, welches ausgeſüßt und durch Glühen in Palladium verwandelt wird. (Eine andere Methode ſ. beim Palladium.)

7) Nach Abſcheidung des Palladiums kann man die übrige kryſtalliſirte und unkryſtalliſirte Maſſe glühen, mit Waſſer auswaſchen, und dann in Salpeterſalzſäure auflöſen. Um nun das Rhodium zu ſcheiden, wird Kochſalz hinzugeſetzt, und durch Abdampfen ſalzſ. Rhodiumoxyd=, wenig ſalzſ. Platinoxyd= und ſalzſaures Palladiumoxyd=Natron und ſalzſ. Eiſen= und Kupferoxyd erhalten. Die 4 letzten Salze werden durch Reiben und Schütteln der Maſſe mit Alkohol hinweggenommen, während das Rhodiumdoppelſalz unaufgelöſt zurückbleibt *). Aus der Auflöſung dieſes Salzes (welches zuvor durch Auflöſen in wenig Waſſer, Trennung von zurückbleibendem Pulver und Kryſtalliſation zu reinigen iſt), in Waſſer wird das Rhodium durch einen Zinkſtab in ſchwarzen metalliſchen Flocken gefällt, die durch Glühen weiß werden.

8) Aus der Alkoholauflöſung kann dann das Platin durch Salmiak als Platinſalmiak niedergeſchlagen werden, worauf man die drei andern Oxyde durch Kali niederſchlägt, das Kupferoxyd mit Ammoniak hinwegnimmt, Eiſen= und Palladiumoxyd in Salzſäure auflöſt, und letzteres durch einen Eiſenſtab metalliſch ausſcheidet.

9) Indem man aus der Salzſäure und Salpeterſäure, die man zur Reinigung des ſchwarzen Pulvers

*) Nach Gmelins Handbuch I. 861. ſoll auch das ſalzſaure Platinnatronſalz unaufgelöſt bleiben. Er bemerkt aber ſelbſt S. 877. daß dieſes Salz im Weingeiſt ſehr leicht auflöslich ſey.

d in 5 anwendete, durch Eiſen die von dieſen Säuren aufgenommenen edlen Metalle fällt, kann man ſie durch eine entſprechende Behandlung, wie bei dem Pulver c angeführt iſt, in Platin, Palladium und Rhodium zerlegen.

10) Das ſchwarze Pulver (a) in 2 enthält vorzüglich Iridium und Osmium (Osmium-Iridium, das in ſtahlgrauen kryſtalliniſchen Körnern dem rohen Platin beigemengt iſt), außerdem Eiſen, Chrom, Titan und Sand. Das Pulver wird mit 2 Theilen Salpeter in einer Porcellanretorte, aus welcher eine Röhre in Kalkwaſſer leitet, ſo lange erhitzt, als ſich Gas entwickelt. Anfangs bilden ſich im Kalkwaſſer gelbe Flocken von Osmiumoxydkalk, welche jedoch ſpäter durch übergehende ſalpetrige Säure wieder aufgelöſt werden; auch zeigen ſich Anfangs Nadeln von Osmiumoxyd in der Glasröhre, welches ſpäter ins Kalkwaſſer übergeht.

11) Das in der Retorte bleibende Pulver liefert durch wiederholtes Auskochen mit Waſſer eine rothbraune, nicht nach Osmiumoxyd riechende Auflöſung, welche Iridium-, Osmium-, Titan-, Eiſen- und etwas Chrom-Oxyd und Alaunerde in Verbindung mit Kali enthält.

12) Das ausgewaſchene Pulver wird mit concentrirter Salzſäure behandelt, welche ſich durch Aufnahme vorzüglich von Iridium und Eiſen dunkelgrün färbt.

13) Das von der Behandlung mit Salzſäure übrige Pulver wird wieder mit 2 Theilen Salpeter auf die oben angegebene Weiſe geſchmolzen, dann wieder mit Waſſer und dann mit Salzſäure behandelt, und dieß Verfahren ſo lange wiederholt, bis alles Pulver theils im Waſſer, theils in der Salzſäure aufgelöſt iſt. Die

Auflöſung des letzten Reſtes wird noch durch Salpeter=ſalzſäure befördert. Die Salzſäure färbt ſich bei dieſen ſpäteren Behandlungen mehr blau als grün, da ſie weniger Eiſen vorfindet.

14) Die auf dieſe Weiſe in 11 und bei der weitern Behandlung mit Waſſer erhaltene alkaliſche Flüſſigkeit wird mit Salpeterſäure neutraliſirt, wobei ſich grüne Flocken niederſchlagen, welche aus Iridium=, Osmium=, Eiſen=, Titan= und Chrom=Oxyd und Kieſelerde beſtehen. Die überſtehende Flüſſigkeit enthält ſalpeterſaures und chromſaures Kali und Osmiumoxyd, welches letztere durch Deſtillation abgeſchieden werden kann.

15) Die grünen Flocken von 14 werden in Salzſäure aufgelöſt, dieſe Auflöſung mit der ſalzſ. Flüſſigkeit von 12, ſo wie mit den ſpäter erhaltenen ſalzſ. Auflöſungen vereinigt, etwas Salpeterſäure hinzugefügt, welche das Iridium auf die höchſte Oxydationsſtufe bringt, (und daſſelbe dadurch hindert, daß es beim nachmaligen Zuſetzen von Ammoniak doch nicht zur völligen Neutraliſirung und Erhitzen mit Eiſenoxyd, Titanoxyd und Kieſelerde verbunden zu Boden falle), worauf nun das Osmium durch länger fortgeſetztes Kochen bei erkalteter Vorlage überdeſtillirt.

16) Die in der Retorte rückſtändige Flüſſigkeit wird nun mit Waſſer verdünnt und durch beinahe vollſtändige Neutraliſation mit Ammoniak das Titanoxyd und ein Theil des Eiſenoxyds in der Siedhitze niedergeſchlagen. Hierauf wird die Auflöſung filtrirt, wieder abgedampft und durch Salmiak, Iridiumſalmiak in dunkelrothbraunen, faſt ſchwarzen kleinen Kryſtallen niedergeſchlagen, welche durch Glühen Iridium geben, dem etwas ſalzſ. Kali anhängen kann, von welchem es durch Auswaſchen befreit werden muß.

17) Die übrige Flüſſigkeit überſättigt man nach der Verdünnung mit Waſſer mit Ammoniak, wo das Eiſenoxyd niederfällt und das Iridium aufgelöſt bleibt, welches ſich durch Filtriren und Abdampfen der Flüſſigkeit und Glühen des Reſtes als Iridium darſtellen läßt.

18) Die ſaure Osmium haltende Flüſſigkeit (b) von 2 wird mit Kalkmilch beinahe neutraliſirt der Deſtillation bis zur Trockne unterworfen. Das ſo erhaltene Osmiumoxyd haltende Deſtillat wird mit dem Osmiumoxyd enthaltenden Kalkwaſſer von 10, und mit den Osmiumoxyd enthaltenden deſtillirten Flüſſigkeiten von 14 und 15 vermiſcht. Dieſe Miſchung wird, wenn ſie nicht ſchon genug Säure enthalten ſollte, mit etwas Salzſäure verſetzt und durch Zink niedergeſchlagen. Die zu Boden fallenden ſchwarzen Flocken von Osmium werden nach Abgießen des ſalzſauren Zinkoxyds öfters mit wenig Schwefelſäure haltendem Waſſer, dann mit reinem Waſſer ausgewaſchen, bei gelinder Wärme getrocknet, und in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt.

Man hat außer der angezeigten Methode auch noch andere Wege zur Trennung dieſer verſchiedenen Metalle von einander vorgeſchlagen. Insbeſondere hat Wollaſton *) neuerlich das Verfahren, gleich von Anfange an das Palladium abzuſcheiden, als vorzüglich praktiſch empfohlen, indem man nehmlich die ſo viel möglich von freier Säure befreite Auflöſung von No. 2, die man nöthigenfalls durch Ammoniak noch neutraliſirt hat, mit blauſaurem Queckſilber (Cyan-Queckſilber) niederſchlägt, wodurch das Palladiumoxyd in Verbindung mit Blauſäure (oder eigentlich mit Cyan) in gelb-

*) Journ. d. Ch. und Ph. v. Gehlen. I. 231.

lichweißen Flocken gefällt wird, welche ausgewaſchen und geglüht reines Palladium liefern.

Eben ſo hat Vauquelin ein abweichendes Verfahren beobachtet, um Palladium und Rhodium von einander zu trennen, welches vorzüglich darauf beruht, daß durch in kleinen Antheilen und unter beſtändigem Umrühren zugeſetztes Ammoniak das Palladium als baſiſches ſalzſ. Palladiumoxydammoniak in roſenfarbenen feinen Schuppen ausgeſchieden wird, worauf dann die Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation abgeraucht, und die kryſtalliſirte Maſſe mit Alkohol behandelt wird, welcher das neutrale Palladiumoxydammoniak auflöſt, das gleiche Rhodium-Doppelſalz aber unaufgelöſt läßt, das dann durch Glühen zu Rhodium reducirt wird.

XXIV. Platin.

411. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Stahlgrau ins Silberweiße, etwas weniger glänzend als Silber, von höchſt feinkörnigem Bruche, härter als Kupfer, ſehr dehnbar, gehämmert von 20, 85 bis 21, 74 ſpec. Gew., läßt ſich in der Glühhitze ein wenig zuſammenſchweißen, ſchmilzt als Drath vor dem Knallgasgebläſe unter dem lebhafteſten Funkenſprühen wie Stahldrath.

Im letzteren Falle, ſo wie auch in der durch Sauerſtoffgas angefachten Weingeiſtflamme, ſcheint das Platin zu einem grauen Oxyd zu verbrennen. Dieſes ſehen einige Chemiker für

1) Platinoxydul (O. Platinosum), als die erſte Oxydationsſtufe an. Man erhält ein ſolches auch in andern Fällen als ein ſchwarzes Pulver, namentlich wenn ſalzſ. Platinoxydul mit einer Lauge von cauſt. Kali digerirt wird.

2) Platinoxyd. Stellt gleichfalls ein ſchwarzes oder graues Pulver dar, das ſich durch bloße Hitze zu metalliſchem Platin reduciren läßt. — Nach Berz. ſchlägt Kali aus einer Auflöſung des ſalpeterſ. Platinoxyds anfangs ein reines Hydrat nieder, das in friſch gefälltem Zuſtande roſtfarben wie Eiſenoxydhydrat erſcheint, beim Trocknen aber zu einer gelbbraunen Maſſe zuſammenſchrumpft.

Von allen Säuren iſt nur die oxydirte Salzſäure allein oder in Form des Königswaſſers (und auch wohl der Chromſalzſäure) im Stande, das Platin zu oxydiren und dann aufzulöſen. Auch das Platinoxyd wirkt nur als eine ſchwache Salzbaſe, und hat eben ſo große Neigung, ſich gleichſam als Säure mit den Salzbaſen, als mit den Säuren zu Salzen zu verbinden. Doch löſen die Säuren das Platinoxydhydrat auf und bilden damit die Platinoxydſalze. Dieſe haben eine braune oder braunrothe Farbe, ſchmecken zuſammenziehend, und liefern durch Glühen metalliſches Platin in Form eines grauen glanzloſen Pulvers. Aus ihrer wäßrigen Auflöſung, und zwar insbeſondere des ſalzſ. Platinoxyds, ſchlagen

1) die meiſten Metalle, ſelbſt das Silber, das Platin metalliſch nieder;

2) Von Eiſenoxydulſalzen wird das Pl. nicht niedergeſchlagen, wenn nicht eine Auflöſung von Queckſilber zugeſetzt wird, und dann iſt der Niederſchlag eine Verbindung von Platin und Queckſilber.

3) Von ſalzſaurem Zinnoxydul entſteht ein rothbrauner Niederſchlag;

4) Hydrothionſäure und hydrothionſ. Alkalien färben ſie ſchwarzbraun, ohne merklichen Niederſchlag (Schwefel-Platin.)

5) ſalzſ. Ammoniak gelb, einigermaßen kryſtalliniſch, als Doppelſalz bis zu 200facher Verdünnung;

6) durch Kali haltige Salze mehr gelbroth, einigermaßen kryſtalliniſch, als Doppelſalz bis zu 200facher Verdünnung.

7) Kleeſaures Kali, blauſ. Eiſenkali und Galläpfeltinctur ſind ohne Wirkung auf die Löſung der Platinſalze.

Das Doppelſalz von Platinoxyd, Natron und Salzſäure iſt im Weingeiſt leicht löslich.

Die Platinoxydulſalze ſind nur wenig bekannt.

XXV. Palladium *).

412. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

In Farbe, Glanz und Härte dem Platin ſehr ähnlich, ſehr dehnbar, das geſchmolzene von 11,3 bis 11,8, das gehämmerte von 12,14 ſpecif. Gew. Schmilzt nur vor dem Knallgasgebläſe, und der durch Sauerſtoff angefachten Flamme. Vor der Flamme des Knallgasgebläſes verbrennt es auch mit lebhaftem Funkenſprühen.

Es bildet nur ein Oxyd, das ſchwarz iſt und einen Metallglanz hat, einigermaßen wie Braunſtein. Dieſes aus ſeiner ſalpeterſ. Auflöſung durch Kali niedergeſchlagen bildet ein Hydrat in hellroſtfarbenen voluminöſen Flocken niederfallend, die beim Trocknen zu einer ſchwarzen glänzenden Maſſe zuſammengehen. Das

---

*) Außer im Platinſande, welcher es in gediegenem Zuſtande enthält, hat man es auch in einem andern mit Platin mechaniſch gemengten Erze aus Braſilien gefunden, worin das größere und kleinere metalliſche Schuppen von einer ſtrahligen Textur bildet.

Oxyd beſteht aus 87,56 P. und 12,44 O. oder 100 P. nehmen 14,207 O. auf.

Neben der Salpeterſalzſäure und oxydirten Salzſäure wird das Palladium noch durch die Salpeterſäure oxydirt und aufgelöſt, auch in etwas durch kochendes Vitriolöl. Die Salze des Palladiums ſind braun und roth, ſchmecken zuſammenziehend, ſind im Durchſchnitte leicht auflöslich im Waſſer. Die Auflöſung des ſalzſauren Palladiums wird gefällt

1) metalliſch durch die meiſten (ſchweren) Metalle, mit Ausnahme des Goldes, Platins und Silbers, ſelbſt durch Queckſilber — eben ſo durch ſchwefelſaures Eiſenoxydul;

2) durch ätzende fixe Alkalien pomeranzengelb;

3) Durch ätzendes Ammoniak eben ſo, das im Ueberſchuß zugeſetzt einen Theil davon mit grünblauer Farbe auflöſt;

4) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien ſchwarzbraun (Schwefel-Palladium).

5) durch ſalzſ. Zinnoxydulauflöſung in geringer Menge zugeſetzt wird die ſalzſ. Palladiumoxydaufl. erſt ſchön ſmaragdgrün, ein größerer Zuſatz ſchlägt ſie braun oder pomeranzengelb nieder;

6) durch blauſaures Queckſilberoxyd gelblich weiß;

7) durch blauſ. Eiſenkali dunkel pomeranzenfarben, welcher Niederſchlag ins ſchmutzig bouteillengrüne übergeht;

8) durch Galläpfeltinctur nicht verändert.

Das Doppelſalz aus Palladiumoxyd, Natron und Salzſäure iſt im Alkohol leicht auflöslich.

Das Doppelſalz aus Palladiumoxyd, Kali und Salzſäure, ſo wie aus Ammoniak und Salzſäure, iſt im Waſſer leicht auflöslich, und zeigt in ſeinen Kryſtallen jenes ſchon oben unter Nro. 6 bemerkte Farbenſpiel.

Das einfachſte und am meiſten praktiſche Verfahren, Palladium aus der ſalpeterſalzſauren Auflöſung des Platinſandes darzuſtellen, iſt das oben nach Wollaſton angegebene. Das unter 6 mitgetheilte kann auch ſo abgeändert werden, daß man das durch Zink aus der Platin-Auflöſung niedergeſchlagene ſchwarze Metallgemenge d unter Nro. 5., nachdem man es erſt mit Salpeterſäure, und dann mit Salzſäure ausgewaſchen hat, in Königswaſſer auflöſt, die Auflöſung durch Abdampfen neutraliſirt, und mit Salmiak niederſchlägt, welcher das Platin abſcheidet, und wovon noch mehr beim Abdampfen bis zur Trockne abgeſchieden wird, worauf die Maſſe mit verdünnter Salzſäure übergoſſen wird, die zwei ammoniakaliſche Doppelſalze, das eine von Rhodium, das andere von Palladium auflöſt. Erſteres wird durch Neutraliſirung mit kauſtiſchem Ammoniak niedergeſchlagen (weil die neutrale Verbindung ſchwer auflöslich iſt), welches ſo lange zugeſetzt wird, als noch ein rother Niederſchlag entſteht. Die Flüſſigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft, und der Rückſtand wird geglüht, worauf metalliſches Palladium, das aber wohl ſchwerlich ganz rein ſeyn möchte, zurückbleibt.

Nach Baillif läßt ſich Palladium von Silber leicht dadurch unterſcheiden, daß ein Tropfen ſalzſ. Kupfer auf dieſem nach zwei Minuten einen ſchwarzen Flecken, der ſich nicht wegwaſchen läßt, hervorbringt, aber ohne Wirkung auf das Palladium iſt. Letzteres und Platin ſind

dadurch leicht zu unterſcheiden, daß ein Tropfen Jodine-tinktur auf dem Palladium einen ſchwarzen Flecken zurückläßt, nicht aber auf dem Platin. Schw. XII. 120.

XXVI. Rhodium.

413. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Vor dem Knallgasgebläſe aus dem Rhodiumoxyd als ein Metallkorn von der Farbe und dem Glanze des Platins dargeſtellt, nur wenig dehnbar, von etwas über 11,00 ſpecif. Gew., verflüchtigt ſich in der ſtärkſten Hitze unter Verbrennung. Das ſonſt dargeſtellte Metall erſcheint als graues Pulver. Mit Borax geglüht ſinket es zuſammen und wird ſilberweiß. Es bildet nach Berz. drei Verbindungen mit Sauerſtoff:

1) Rhodiumoxydul (O. rhodosum), durch gelindes Glühen des pulverigen Metalls an der Luft erhalten, bildet ein ſchwarzes Pulver, das durch den Strich keinen Metallglanz annimmt, und durch ſtarkes Rothglühen zum Metall reducirt wird.

2) Mittleres Rhodiumoxyd (O. rhodeum), durch Glühen des pulverigen Metalls mit Kalihydrat und etwas Salpeter im Silbertiegel und Auswaſchen mit Waſſer erhalten, wo das Kali haltende Mitteloxyd mit metalliſchem Rhodium gemengt zurückbleibt, welches erſtere durch Schlämmen getrennt, und durch Schwefel- oder Salpeterſäure vom Kali befreit wird. Flohbraunes Pulver.

3) Rhodiumoxyd (O. rhodicum), aus dem ſalzſauren Rhodiumoxydnatron durch einen kleinen Ueberſchuß von Kali als Hydrat in leichten röthlichgelben dem Ei-

ſenoxyd ähnlichen Flocken dargeſtellt, welche ſich in der Hitze in ein dunkelgefärbtes Oxyd verwandeln, das in ſtärkerer Hitze zu glimmen anfängt, und unter Entwickelung von Sauerſtoffgas in Oxydul zurückgeht.

Keine Säure wirkt auf das metalliſche Rhodium. Nur das mit einigen Metallen, z. B. Platin, Kupfer oder Wismuth, nicht mit Gold oder Silber, legirte Rhodium wird von der Salpeterſalzſäure in Oxyd verwandelt und aufgelöſt.

Das Rhodiumoxydul, ſo wie das Mitteloxyd ſind unauflöslich in Säuren, letzteres geht dagegen mit Laugenſalzen Verbindungen ein.

Das Rhodiumoxyd bildet mit den Säuren rothe oder gelbe Salze. Die Auflöſung derſelben, namentlich des ſalzſ. Rhodiumoxyds, wird

1) metalliſch gefällt durch dieſelben Metalle wie das Palladium, doch nicht durch dieſes;

2) durch ätzende Alkalien gelb, flockig, im Uebermaße derſelben auflöslich;

3) nicht durch kohlenſaure Alkalien, eben ſo wenig durch

4) Salmiak, (wegen des Ueberſchuſſes an Säure) *).

5) blauſaures Eiſenkali;

6) Galläpfeltinctur; dagegen

---

*) Das Rhodium-Oxyd giebt mit der Salzſäure und Ammoniak allerdings ein im Waſſer ſchweraufſösliches, ſchmutziggelbes Doppelſalz, das aber in einem Ueberſchuſſe von Säure mit rubinrother Farbe aufgelöſt wird.

7) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien ſchwarzbraun niedergeſchlagen.

Das Doppelſalz aus Rhodium, Natron und Salzſäure iſt im Alkohol unauflöslich.

Die Darſtellung des Rhodiums aus dem Platinſande ſ. oben unter Nro. 7.

XXVII. Iridium.

414. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Durch mächtige Volta'ſche Säulen als ein weißes, ſehr glänzendes, ſprödes, noch etwas poröſes Kügelchen von 18,68 ſpecif. Gewicht dargeſtellt.

Auf die oben angegebene Weiſe dargeſtellt bildet es nur ein graues Pulver, dem Platinſchwamm ähnlich. Nur, wenn es mit Platin verbunden iſt, äußert das Königswaſſer einige Wirkung darauf. Um es zu oxydiren, muß es mit Alkali geglüht werden.

Aus den verſchiedenen Farben der Auflöſungen des Iridiums in Säuren unter verſchiedenen Umſtänden laſſen ſich verſchiedene Oxyde deſſelben vermuthen, die aber bis jetzt nicht abgeſondert dargeſtellt worden ſind.

1) Oxyd, welches mit Säuren farbloſe Verbindungen bildet. Man erhält dieſelben, wenn man die blauen oder rothbraunen Salze und ihre Auflöſungen mit Hydrothionſäure, ſchwefelſ. Eiſenoxydul, ſalzſ. Zinnoxydul, Zink, Zinn, Eiſen oder Galläpfeltinctur zuſammenbringt — durch Zumiſchen von oxydirter Salzſäure werden dieſe ungefärbten Auflöſungen wieder blau oder rothbraun;

2) Oxyd, welches mit den Säuren und Alkalien blaue Verbindungen giebt. Durch Glühen des Metalls mit Kali oder Salpeter bildet ſich daſſelbe, und wird mit dem Kali verbunden in den Säuren mit blauer Farbe aufgelöſt — durch oxydirte Salzſäure und durch fortgeſetztes Kochen an der Luft werden ſie in die braunrothen Auflöſungen des dritten Oxyds verwandelt, indem ſie durch verſchiedene Nuancen von grün, violett und purpurfarben hindurch gehen.

Sie werden durch Kali und Ammoniak nicht gefällt.

3) Oxyd, welches mit den Säuren braune und rothe Verbindungen bildet. Eine ſolche Auflöſung wird unmittelbar durch längere Einwirkung concentrirter Salpeterſalzſäure in der Hitze auf das Metall erhalten — die Salze dieſes Oxyds ſind rothbraun, haben eine ſtark tingirende Kraft. Ammoniak und Kali bewirken in den concentrirten Auflöſungen einen dunkel rothbraunen kryſtalliniſchen Niederſchlag eines Doppelſalzes. — Gallápfeltinctur und blauſaures Eiſenkali entfärben die Auflöſung faſt gänzlich ohne einen Niederſchlag zu bewirken. — Alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes und Platins ſchlagen das Iridium metalliſch nieder.

Die Darſtellung des Iridiums ſ. oben von 10 — 16.

XXVIII. Osmium.

415. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe.

Schwarzes Pulver, mit einem polirten Körper geſtrichen eine kupferrothe Farbe und Metallglanz annehmend. Verflüchtigt ſich nicht bei abgehaltenem Luftzutritt. — In der Weißglühhitze nicht ſchmelzbar. —

Riecht ſtechend (in Folge von Oxydation), bildet mit Sauerſtoff

1) Oxydul. Blaues Sublimat, was man beim Erhitzen von Osmium in einer Retorte, am Ende, nachdem ſchon Osmium-Oxyd in Nadeln ſich ſublimirt hat, erhält. Unauflöslich im Waſſer.

2) Oxyd (O. osmicum), bildet ſich ſchon an der feuchten Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

Weiß, glänzend, biegſam wie Wachs, leichter ſchmelzbar wie dieſes, ſublimirt ſich bei geringer Hitze und verdichtet ſich zu ſchönen glänzenden durchſichtigen Nadeln, riecht unerträglich ſtechend, faſt wie Chlorine-Schwefel, ſchmeckt ſcharf, dem Gewürznelkenöle ähnlich, röthet nicht Lackmus, färbt die Haut, und überhaupt alle organiſchen Stoffe, beſonders wenn ſie feucht ſind.

Es löſt ſich leicht im Waſſer auf, die Auflöſung iſt waſſerhell, und hat den angegebenen Geruch und Geſchmack. Alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes und Platins, ſchlagen es aus dieſer Auflöſung metalliſch als ſchwarzes Pulver nieder. Ein vorzüglich empfindliches Reagens gegen dieſe Auflöſung des Osmium-Oxyds iſt Galläpfeltinctur, die anfangs eine Purpurfarbe hervorbringt, welche ſchnell ins Dunkelblaue übergeht, wobei Osmium metalliſch niederfällt. Hydrothionſäure, Aether, Weingeiſt haben eine ähnliche Wirkung. Das Osmium-Oxyd löſt ſich leicht in Säuren auf, ertheilt ihnen ſeinen ſtechenden Geruch, und eine gelbrothe Farbe.

Die ſalzſaure Osmium-Oxydauflöſung wird

1) durch eine Zinkplatte erſt blau gefärbt, dann ſchwarzes Osmiummetall niedergeſchlagen;

2) durch ätzende und kohlenſaure Alkalien nicht gefällt, aber in der Farbe gebleicht;

3) durch blauſaures Eiſenkali nicht verändert;

4) durch Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien ſchwarz niedergeſchlagen;

5) durch Galläpfeltinctur bei hinlänglicher Verdünnung ohne Niederſchlag blau gefärbt;

Das Osmium=Oxyd geht auch mit den Laugenſalzen Verbindungen ein.

416. Osmium=Iridium (Osmietum Iridii), Abſcheidung des Osmiums.

Schon oben iſt bemerkt worden, daß dem Platinſand kleinere Körner beigemiſcht ſind, welche zwar im Aeußern große Aehnlichkeit mit den übrigen Körnern zeigen, ſich aber doch von denſelben etwas durch ihren größern Glanz, ihre völlige Ungeſchmeidigkeit, und ihre größere ſpecifiſche Schwere von 19,5 (die der eigentlichen Platinkörner iſt 17,7) unterſcheiden, worauf Wollaſton zuerſt aufmerkſam gemacht hat. Sie ſind die metalliſche Verbindung des Osmium mit dem Iridium. Außer der oben angegebenen Weiſe (10—16) ſie zu zerlegen und das Osmium daraus darzuſtellen, giebt es noch eine zweite. Man glüht nehmlich dieſe Körner oder das von der Auflöſung des Platinſandes in Salpeterſalzſäure unaufgelöſt gebliebene ſchwarze Pulver (ſ. oben Nr. 2. a.) fein gerieben mit ſeinem anderthalbfachen Gewichte Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel über der Weingeiſtlampe, und übergießt dann die geſchmolzene Maſſe zu ihrer Auflöſung mit verdünnter Salzſäure oder Schwefelſäure. Die Auflöſung wird filtrirt, und in einer Retorte mit Vorlage, welche eiskalt gehalten werden muß, faſt ganz, bis die Maſſe trocken wird, abdeſtillirt. Das Osmium=Oxyd deſtillirt mit dem Waſſer über, und man erhält eine farbloſe Flüſſigkeit von dem eigenthümlichen Osmium=Geruch, worauf das Metall mit Queckſilber gefällt werden kann. Das erhaltene Queckſilber=Amalgam wird durch dünnes Leder ge-

preßt, und der Rückſtand in einer kleinen gläſernen Retorte abdeſtillirt, wobei eine dunkelgraue pulverförmige Maſſe zurückbleibt.

Anhang.

Ueber Erodonium, Junonium, Wodanium, Veſtäum oder Sirium, und einige andere vermeintliche Metalle, nebſt einigen Anmerkungen über die Quellen von Irrthümern bei Analyſen metalliſcher Verbindungen und darauf gegründeten Regeln der Vorſicht.

417. Es kann auch dem geübteſten Analytiker begegnen, eine Zeitlang durch die Hoffnung getäuſcht zu werden, eine ganz neue Subſtanz entdeckt zu haben, wenn er es nur mit einer beſondern Verbindung ſchon bekannter Subſtanzen zu thun hat. Noch leichter verfällt aber der Ungeübte in einen ſolchen Irrthum, dem theils ſo viele Verwickelungen noch ganz neu ſind, theils auch die Ueberſicht der Verhältniſſe der einzelnen Subſtanzen abgeht. Dieß gilt ganz insbeſondere von den Metallen. Wenn wir auch gleich durch das ſorgfältige Studium der Verhältniſſe der einzelnen Metalle nach ſo vielen Seiten hin immer mehr karakteriſtiſche Merkmale gewonnen haben, um ſie an ihrer Eigenthümlichkeit zu erkennen und von einander zu unterſcheiden, ſo trüben ſich doch dieſe Merkmale oft ſehr auffallend, und bekommen ein ganz anderes Gepräge, wenn dieſe Metalle unter einander verbunden ſind, und gerade darin beſteht die große Schwierigkeit, die einzelnen vollkommen rein darzuſtellen, und von jedem kleinen Rückhalte eines andern Metalls, oder auch, in ihrem oxydirten Zuſtande, einer Erde, ganz zu befreien. Mag man alſo nun ſol-

che Metalle als Oxyde, oder durch Reduction im gediegenen Zuſtande dargeſtellt haben, ſo ſtimmen ſie dann doch nicht mit dem Gemählde zuſammen, was in den Lehrbüchern von dem reinen Metalle entworfen iſt, und da jeder Forſcher ſo gern auch ſeinen Namen auf eine unvergängliche Weiſe in die Geſchichtstafeln der Wiſſenſchaft eingeſchrieben wünſcht, ſo iſt man nur zu geneigt, ſich der Täuſchung hinzugeben. So erklärt ſich das ephemere Daſeyn mehrerer Metalle, die bei noch ſorgfältigerer Unterſuchung in bereits bekannte ſich auflöſten.

418. Lehrreich in dieſer Hinſicht für die analytiſche Chemie die Geſchichte des ſogenannten Erodoniums. Trommsdorf*) fand auf dem Boden und an den Seitenwänden einer großen mit in England bereiteter Schwefelſäure gefüllten Flaſche nach dem Ausgießen derſelben einen kryſtalliniſchen Anſchuß in unbeſtimmten, aber durchſichtigen Kryſtallen, die ſich nicht nur ziemlich leicht in Waſſer auflöſten, ſondern ſogar an der Luft zu einer klaren, ſehr ſauren Flüſſigkeit zerfloſſen. Was nun Hr. Trommsdorf, wie er ſelbſt aufrichtig geſteht**), gleich von Anfange an auf den Irrweg brachte, war die Vorausſetzung, daß dieſes Salz ein Metalloxyd (im engern Sinne) enthalten müſſe, und die Vergleichung deſſelben und ſeiner Salze nur mit den Metalloxyden und ihren Salzen, aber nicht mit den gewöhnlichen Erden. Da zeigten ſich nun allerdings ſo auffallende Verſchiedenheiten, daß Hr. Tr. nicht umhin konnte, es für ein neues Metalloxyd zu halten, und das vorausgeſetzte metalliſche Radical deſſelben auch ſchon nach dem Abgott der alten Thüringer Erodo mit dem Namen

*) N. Journ. d. Ph. III. 2. 64.

**) Ebendaſ. IV. 1. 130.

Crodonium zu taufen. Was ihn vorzüglich in ſeinem Irrthume von der Eigenthümlichkeit dieſes Oxyds beſtärkte, war der roſenfarbene Niederſchlag mit dem blauſauren Eiſenkali, der Kobaltblüthe ähnlich, der nach dem Trocknen Lillafarben wurde. Daß das nun geblendete Auge etwas mehr ſah, als der Verſuch wirklich zeigte, z. B. daß es auf der Kohle vor dem Sauerſtoffgasgebläſe Spuren eines weißen glänzenden! Metalls gezeigt, daß das ſchwefelſaure Salz (das nach der ſpätern Berichtigung doch nichts anders als gemeines Bitterſalz geweſen ſeyn konnte) ſauer geweſen und in durchſichtigen Kryſtallen von unbeſtimmter Form angeſchoſſen ſeyn ſoll u. dergl. m. war nun nicht zu verwundern. Ein ſo trefflicher Chemiker konnte aber nicht lange in der Täuſchung beharren. Weitere Verſuche mit einem neuen Vorrathe dieſes problematiſchen Oxyds aus derſelben Quelle gezogen, belehrte ihn, daß ſein Crodonoxyd nichts mehr war als gemeine Magneſia, mit einem kleinen Hinterhalte von Kupferoxyd, von welchem jene ſcheinbar ſo karakteriſtiſche Reaction mit blauſaurem Eiſenkali abhieng, und welches ihm weder durch Kochen mit Kali, (das freilich das Kupferoxyd nicht auflöſt) noch durch Digeſtion mit Ammoniak entzogen werden konnte, auch nicht durch Hydrothionſäure ausgeſchieden wurde. Als Tr. durch ſynthetiſche Verſuche das Crodoniumoxyd nachzubilden ſuchte, fand er ein bloßes Zuſammenbringen der Auflöſungen des ſchwefelſ. Kupfers und der ſchwefelſ. Talkerde in abwechſelnden Verhältniſſen nicht hinreichend, um etwas dergleichen wie Crodoniumoxyd darzuſtellen — die Talkerde und das Kupferoxyd waren keine innige Verbindung eingegangen, aber wohl bekam er etwas ähnliches, wenn er das aus einer ſolchen Auflöſung erhaltene Salz erſt heftig glühte, dann wieder auf-

löſte und durch Aetzkali niederſchlug. — Uebrigens ſcheint aus dieſen Erfahrungen Tr. hervorzugehen, daß es auch eine kryſtalliſirbare ſaure ſchwefelſaure Talkerde giebt.

419. Etwas ähnliches mag der Fall mit dem Junonium von Thomſon *), welches dieſer Chemiker bei der Analyſe des Allanits erhielt, der Fall geweſen ſeyn. In ſeinen meiſten Verhältniſſen kömmt das Oxyd dieſes vermeintlich neuen Metalls mit dem Ceriumoxyd überein, namentlich durch die weißen Niederſchläge, welche es mit dem blauſauren Eiſenkali, arſenikſauren, bernſteinſauren und benzoëſauren Salzen gab, durch die Nichtfällung durch die Gallapfeltinctur, auch durch die röthlich-braune Farbe, welche das Oxyd eine Stunde im offenen Tiegel roth geglüht annahm, worauf es ſich nur ſchwierig in heißer Schwefelſäure und Salpeterſäure auflöſte; nur darin zeigte ſich eine Abweichung, daß kleeſaures Ammoniak, weinſteinſaures Kali, und phosphorſ. Natron die Auflöſung nicht fällten, und das Zink aus der ſalpeterſ. Auflöſung ein ſchwarzes Pulver niederſchlug, das in den Säuren in allen Temperaturen unauflöslich war. Auch fällte Schwefel-Waſſerſtoff-Ammoniak viele ſchwarze Flocken, Kali, kohlenſaures Natron und kohlenſaures Ammoniak viele gelbe Flocken, die ſich ſchnell in Salpeterſäure auflöſten. Dieſes Oxyd war erhalten worden, nachdem bernſteinſaures Ammoniak erſt das Eiſen niedergeſchlagen hatte, durch einen neuen Zuſatz desſelben, wodurch ein ſchön fleiſchrother Niederſchlag entſtand, der beim Trocknen an offener Luft ſeine Farbe behielt, beim Glühen in einem bedeckten Tiegel aber

*) Analyſe des Allanits. Gilb. Ann. 44. 113.

ſchwarz, dem Schießpulver ähnlich, wurde. Ob vielleicht ein kleiner Rückhalt an Eiſen an den in einigen Punkten ſtatt findenden Abweichungen der Reactionen Schuld war? Ob eine Verunreinigung vom Platintiegel herrührte? Sonderbar iſt es übrigens, daß Thomſon ſein Junonium nur bei der Analyſe eines einzigen Exemplars des Allanits erhielt, und in den Zerlegungen anderer Stücke nur Cerium-Oxyd erhielt.

Sehr ſonderbar iſt es auch, daß John *) bei Analyſe des Cererits, da er durch kohlenſaures Ammoniak das Cerium-Oxyd niedergeſchlagen hatte, in dem überſchüſſig zugeſetzten kohlenſauren Ammoniak neben dem Kupfer-Oxyd noch ein anderes Oxyd fand, das mit Salzſäure zu Octaëdern und Tafeln kryſtalliſirte, welche letztere im Waſſer viel auflöslicher als die Octaëder waren, und mit blauſaurem Eiſenkali keinen Niederſchlag gaben, woraus er auf die Eigenthümlichkeit des darin enthaltenen Stoffs ſchließt. Auch ihm fehlten bei jener Analyſe des Cererits 4 pCt., die er als flüchtige Theile in Rechnung bringt.

420. Sehr viel mehr Intereſſe mußte das Wodanium des Herrn Lampadius **) einflößen, da daſſelbe metalliſch von ihm dargeſtellt worden war, und durch ſein großes ſpecif. Gewicht von 11,470, ſo wie durch ſeine magnetiſche Eigenſchaft, ſich ſo ſehr auszeichnete. Manche von Hrn. Lampadius angeführte chemiſche Verhältniſſe ſchienen auch ziemlich entſcheidend für die Eigenthümlichkeit deſſelben zu ſprechen, z. B. die nur ein wenig ins Weingelbe ſich ziehende Farbe der Auflöſungen in Säuren, die weiße Farbe der kohlenſauren Hydrate, die blaß indigblaue

---

*) Chem. Unterſ. 2. S. 248.

**) Gilb. Annal. Bd. 60. S. 99.

Farbe des durch Ammoniak niedergeſchlagenen Oxydhydrats, der perlgraue Niederſchlag durch blauſaures Eiſenkali, die Nichtfällung durch phosphorſaure und arſenikſaure Alkalien, die Kryſtalliſirbarkeit des ſalpeterſauren Salzes in weißen zerfließlichen Nadeln. Indeſſen fand der geübte Analytiker Stromeyer *) den ſogenannten Wodankies, aus welchem Lampadius ſein Wodanium dargeſtellt hatte, aus lauter bekannten Metallen, nehmlich aus Nickel, Kobalt, Eiſen und Arſenik, ſo wie Schwefel und kleinen Antheilen von Antimon, Kupfer, Blei und Mangan zuſammengeſetzt, und im Ganzen dieſe Zuſammenſetzung dem von mir entdeckten Nickelglanz am nächſten verwandt. Die ſo abweichenden Reactionen laſſen ſich nur daraus erklären, daß mehrere Metalloxyde in Vereinigung dabei wirkten. Nur hat die gänzliche Farbloſigkeit des ſalpeterſauren Salzes etwas auffallendes. Sollte daſſelbe vielleicht gar Arſenikſäure geweſen ſeyn? So lange Hr. Lamp. ſein analytiſches Verfahren nicht genauer bekannt gemacht hat, läßt ſich freilich darüber nicht mit Sicherheit entſcheiden.

421. Ganz dieſelbe Bewandniß ſcheint es mit dem mit ſo vielem Vertrauen angekündigten Veſtäium oder Veſtium (auch Sirium genannt) des Prof. Veſt in Grätz zu haben. Wenn man die vielen karakteriſtiſchen Eigenſchaften betrachtet, welche Hr. Veſt von dem Oxyde dieſes neuen Metalls anführt, ſo ſollte man freilich ſeinen Beſtand für ganz feſt geſichert halten. Dieſen zufolge ſteht daſſelbe am nächſten bei den Oxyden des Zinns, Zinks, auch noch des Antimons, indem es wie dieſe weiß iſt, auch unter allen Umſtänden ſelbſt in der ſtärk-

---

*) Gilb. Annal. 62. Bd. S. 338.

ſten Glühhitze dieſe Farbe beibehält, vollkommen waſſerklare Auflöſungen, auch mit dem blauſauren Eiſenkali einen milchweißen lockern Niederſchlag, mit Borax eine farbloſe Perle giebt, im ätzenden Ammoniak (nicht aber im kohlenſauren Ammoniak) ohne Färbung auflöslich iſt, durch kleeſaure Laugenſalze weiß gefällt wird. Dieſes eigenthümliche Oxyd erhielt Herr Veſt aus den Schladminger Nickelerzen in Steyermark, in denen dieſes Metall mit Nickel, Kobalt, Arſenik, Eiſen, Schwefel u. ſ. w. verbunden vorkömmt. Von dem Nickel (nachdem der Arſenik größtentheils durch Schwefelwaſſerſtoff abgetrennt worden iſt) trennte Veſt dieſes neue Oxyd ganz auf dieſelbe Weiſe, wie man das Kobalt davon trennt, indem er nehmlich den durch kohlenſäuerliches Kali erhaltenen Niederſchlag in Schwefelſäure auflöſt, und ſchwefelſaures Kali hinzuſetzt, um nun das Doppelſalz des Nickels durch Kryſtalliſation abzuſcheiden. Hiebei ſondern ſich nun zugleich weiße Flocken (an einer Stelle nennt Veſt dieſelben feine Nadeln, wie wie Schneeflocken ſchwimmen) ab, welche durch mechaniſche Mittel, Schlämmen u. ſ. w. von den Nickelkryſtallen geſondert werden. Durch wiederholtes Umkryſtalliſiren ſucht man ſo viel wie möglich von dieſen weißen Flocken zu gewinnen. Sonderbar iſt es indeſſen, daß die kleinen metalliſchen Körner, welche Herr Veſt bei der Reduction des aus jenen Flocken abgeſchiedenen Oxyds erhielt, ſtets noch Kobalt, Arſenik, und Nickelgehalt zeigten. Faraday *) unterſuchte ein nur $\frac{4}{10}$ eines Grans (?) betragendes Korn von jenem von Veſt dargeſtellten neuen Metalle, das Davy von letzterem erhalten hatte, indem er es erſt mit verdünnter Salpeterſäure behandelte, wodurch er eine Auflöſung

*) Gilb. Annal. 62.

erhielt, in welcher Eiſen, Nickel und Schwefelſäure (alſo Schwefel im Metallkorne anzeigend) ſich fanden. Der von der erſten Behandlung unaufgelöſt gebliebene ſchwarze Rückſtand löſte ſich nun vollkommen in Königswaſſer auf, es wurde eine hell gelblich-grüne Auflöſung erhalten, die nach dem Abdampfen ein grünes Salz gab, welches beim Wiederauflöſen im Waſſer ein ſchweres, weißes, flockiges Pulver zurückließ, und eine grüne Auflöſung gab. Letztere enthielt Nickel, Eiſen und Schwefelſäure, das weiße Pulver, das nun das Veſtäium enthalten mußte, verhielt ſich nach allen Proben wie ein arſenikſaures Salz, das Eiſen enthielt. Das Reſultat aller dieſer Verſuche war, daß das Metallkorn ein Gemiſch von Eiſen, Nickel, Kobalt, Arſenik und Schwefel ſey — daſſelbe fand auch Wollaſton, der mit einer andern kleinen Portion Verſuche anſtellte. Ich muß indeſſen aufrichtig geſtehen, daß ich die Sache dadurch noch nicht für abgemacht halte, wenn nicht anders Veſt in ſeinen Ausſagen nicht ungenau iſt. Denn daß er durch einen bloßen Mißgriff, wie Gay-Luſſac etwas vornehm ihm vorwirft, unreines Nickel für ein neues Metall genommen, weil er ganz überſehen, daß zwar Nickel nicht aus ſeinen Auflöſungen mit überſchüſſiger Säure, aber wohl aus ſeinen neutralen Auflöſungen durch Schwefelwaſſerſtoff gefällt werde, iſt ein ganz grundloſer und ungerechter Vorwurf, denn Hr. Veſt berichtigt gerade umgekehrt die Irrthümer, die hie und da in dieſer Hinſicht ſich in den Handbüchern der Chemie finden. Wäre das Veſtäium-Oxyd ein arſenikſaures Salz, ſo hätte ſich doch vor dem Löthrohre auf Kohlen der Arſenikgehalt zu erkennen geben müſſen, doch kommt es hiebei ſehr auf fortdauerndes Blaſen an, da in baſiſchen arſenikſauren Salzen ſich derſelbe nicht ſogleich durch weißen Arſenikdampf zu erkennen giebt.

422. Was ich ſchon im erſten Bande (§. 170. S. 567.) als eine Hauptſchwierigkeit bei der Zerlegung der Stein- und Erdarten angeführt habe, findet ganz auf dieſelbe Weiſe in den analytiſchen Unterſuchungen mit den Metallen ſtatt, und kann vorzüglich zu dem Irrthume Veranlaſſung geben, neue Oxyde entdeckt zu haben — ich meine die Verwandtſchaften der Metalloxyde zu einander und zu den Erden. Immer zieht nehmlich ein Metalloxyd eines oder mehrere andere in bald größeren, bald kleineren Antheilen in den Niederſchlag oder in die Auflöſung mit hinein, das nach ſeinem Verhalten einzeln betrachtet entweder nicht zugleich hätte gefällt, oder nicht wieder aufgelöſt werden ſollen. Man muß daher jeden Niederſchlag, wenn man ihn auch nach dem angewandten Verfahren für ein einfaches Oxyd halten dürfte, doch jedesmal einer zweiten und dritten Zerlegung unterwerfen, um ſolche Hinterhalte mehr und mehr abzutrennen, da man durch immer ſchärfer eingreifende Trennungsmittel ſich mehr und mehr ſeinem Ziele nähern kann. In dem obigen dienen mehrere als Muſter aufgeſtellte Analyſen als paſſende Belege hiezu. Noch kürzlich habe ich ein ſpießglanzhaltiges Schwefelblei zerlegt, das mich leicht zu dem Irrthum hätte verführen können, eine neue Subſtanz darin entdeckt zu haben, ſo innig hatte ſich in dem Rückſtande von der Auflöſung in Salpeterſäure mit dem Antimonoxyde (oder vielmehr der antimonigen Säure), ein Theil Bleioxyd vereinigt, welcher nach dem Glühen mit Aetzkali, um die Kieſelerde, die dem Erze wohl nur mechaniſch eingemengt war, wegzunehmen, als ein gelbes Oxyd zurückblieb, das den Säuren hartnäckig zu widerſtehen ſchien, und nur durch wiederholtes Behandeln mit kohlenſäuerlichem Kali und Salzſäure endlich ſich in Antimon und Bleioxyd zerlegen ließ. Andererſeits war in die ſalpe-

terſaure Auflöſung ein nicht ganz unbedeutender Antheil Antimonoxyd übergegangen, der ſich beim Abdampfen derſelben ausſchied.

423. Beſonders leicht irre führend können die oft ganz unerwarteten Reactionen werden, welche eintreten, wenn mehrere Stoffe in einer Auflöſung zugleich vereinigt ſind, oder welche durch anderweitige beſondere, oft ſchwer zu beſtimmende Umſtände veranlaßt werden. Man würde ſich ſehr irren, wenn man glaubte, daß bei Niederſchlagung zwei zugleich in einer Auflöſung befindlicher Metalloxyde durch ſolche Reagentien, welche auffallend gefärbte Niederſchläge mit denſelben geben, die Farbe des Niederſchlags gleichſam das Mittel aus den Farben der einzelnen Niederſchläge für ſich betrachtet ſey. Die tingirende Kraft der Farben iſt ſo höchſt ungleich, daß die eine oft dermaßen über die andere das Uebergewicht hat, daß ſie gleichſam gar nicht zum Vorſchein kömmt, oder nur einen geringen Einfluß auf die Farbennüance äußert. So kann z. B. eine Titanauflöſung ſchon ziemlich eiſenhaltig ſeyn, und doch bringt die Gallāpfeltinctur immer noch den auffallenden voluminöſen hyacinth- oder oranienrothen Niederſchlag hervor. Verſchiedener Grad der Verdünnung, mehr oder weniger Säureüberſchuß modificiren gleichfalls oft auf eine ſehr auffallende Weiſe die Farben ſolcher Niederſchläge. Dieß habe ich beſonders bei den Titanauflöſungen gefunden. Nur ſo erklären ſich die noch immer vorhandenen mannichfaltigen Abweichungen der Chemiker von einander in dergleichen Angaben.

424. Tabelle über die karakteriſtiſchen Eigenſchaften der Metalle.

Bei der ſo großen Anzahl der Metalle hielt ich es für den Analytiker wünſchenswerth, über die vorzüglich karakteriſtiſchen Eigenſchaften derſelben ſich eine leichte Ueberſicht verſchaffen zu können, wozu ich die angehängten drei Tabellen entworfen habe. Die Rubriken, welche mit den ätzenden fixen Alkalien ihren Anfang nehmen, beziehen ſich auf das Verhalten der verſchiedenen Fällungsmittel gegen die Auflöſungen der Metalle in denjenigen Säuren, mit welchen ſie im Waſſer leicht auflösliche Verbindungen geben, namentlich alſo in Salpeterſäure oder Salzſäure. Die Bemerkungen über die Wiederauflöſung in einem Ueberſchuſſe des Fällungsmittels geben zugleich die beſten Regeln zur Trennung der einzelnen Metalle von einander an die Hand.

Fünftes Kapitel.

Von der Zerlegung gasförmiger Subſtanzen und der Gemenge aus denſelben.

425. Atmoſphärilien. Einfluß ihres Aggregatzuſtandes auf die analytiſchen Operationen. Gasarten.

Einige Mineralogen haben zu den 4 allgemein angenommenen Klaſſen der Mineralkörper noch eine fünfte in Vorſchlag gebracht, nehmlich die Atmoſphärilien, ja dieſelben ſogar als ein beſonderes Reich dem Reiche der Thiere, Pflanzen und eigentlichen Mineralien beigeordnet. Man könnte dann noch ein fünftes, das Waſſerreich (Meer, Mineralwaſſer u. ſ. w.) hinzufügen. Der ganz eigenthümliche Aggregatzuſtand derſelben und der Einfluß, den derſelbe auf das ganze Geſchäft des Analytikers ausübt, rechtfertigt unſtreitig für unſern

Karakteriſtiſche Eigenſchaften u. Verhältniſſe.	Platin 21,74 (23 Dalton).	Gold 19,362 — 19,6.	Iridium 18,68.	Scheel oder Wolfram 17,2—1,76.	Queckſilber 13,58.	Palladium 12,14.	Rhodium 11 +	Blei 11,352.	Silber 10,511.
Oxyde.	Oxydul ſchwarz. Oxyd ſchwarz. — Hydrat roſtfarben.	Oxydul purpurfarben. Oxyd bräunlich ſchwarz.	Oxyd, das farbloſe Auflöſung giebt. — das blaue Auflöſung giebt. — das rothbraune Auflöſung giebt.	Suboxyd braun. Oxydul blau. Oxyd gelb (Scheelſäure).	Oxydul ſammetſchwarz. Oxyd ziegelroth, faſt ſcharlachroth.	Oxyd ſchwarz. Oxyd-Hydrat hell roſtfarben.	Oxydul ſchwarz. Mitteloxyd braun. Oxyd dunkel. Oxyd-Hydrat hell rothgelb.	Oxydul gelb. Peroxyd ſcharlachroth. Hyperoxyd dunkelbraun.	Oxyd braunes Pulver.
Verhalten mit Borax.	0	Farbloſe Perle.	0	Im Reductionsfeuer blutrothe Perle.	Wegen ſeiner Flüchtigkeit nicht damit ſchmelzbar.	0	0	In der Hitze gelbe, beim Abkühlen farbloſe klare Perle.	Milchweiße Perle.
Verhalten mit Phosphorſalz und ſonſtiges Verhalten vor dem Löthrohre.	Das Oxyd reducirt ſich ohne Zuſatz.	Eben ſo.	Reducirt ſich ohne Zuſatz.	Im Reductionsfeuer ſchön blaue Perle; das gelbe Oxyd wird ſelbſt im Reductionsfeuer blau.	Eben ſo.	Das Oxyd reducirt ſich.	Das Oxyd reducirt ſich.	Eben ſo.	Gelbliche Perle.
Verhalten des Metalls gegen Säuren.	Nur in Salpeterſalzſäure auflöslich.	Nur in Königswaſſer und in oxyd. Salzſäure auflöslich.	Salpeterſalzſäure, (aber nur, wenn es mit Platin verbunden iſt).	Nur Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure oxydiren das Metall.	Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure leicht, Schwefelſäure nur in der Hitze.	Salpeterſalzſäure und Salpeterſäure löſen es auf.	Säuren wirken nicht merklich auf das reine Metall.	In Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure leicht auflöslich.	In Salpeterſäure leicht auflöslich.
Salze, und ihr Verhalten gegen Metalle.	Braun, werden aus ihren Auflöſungen durch alle Metalle mit Ausnahme des Goldes metalliſch gefällt.	Gelb. Durch Zinn, Zink, Blei, Eiſen, Queckſilber, Kadmium, Kupfer metalliſch zu fällen.	Rothbraune S. metalliſch gefällt, durch alle Metalle, außer Gold und Platin.	Bildet keine Salze mit den Säuren, aber wohl mit den Baſen.	Farblos durch Eiſen, Zink, Zinn, Kadmium, Kupfer metalliſch ausgeſchieden.	Wie die Platinſalze.	Rothe oder gelbe Salze, verhalten ſich gegen Metalle wie Platinſalze.	Farblos, durch Zink, Zinn, Kadmium metalliſch gefällt.	Farbloſe Salze, wie das Gold durch dieſelben Metalle metalliſch gefällt.
Verhalten der Auflöſungen der Salze gegen fixe ätzende Alkalien.	Gefällt gelbroth.	Röthlich gelb gefällt.	Dunkelrothbraun gefällt.	Gelbes Oxyd löſt ſich in den Alkalien auf.	Oxydulſalze ſchwarz. Oxydſalze röthlich gelb oder ziegelroth.	Pomeranzengelb.	Gelb, flockig, im Ueberſchuſſe auflöslich.	Weiß, in großem Ueberſchuß auflöslich.	Grünlich braun gefällt.
Gegen Ammoniak.	— Gelb.	Eben ſo.	Eben ſo.	Gelbes Oxyd leicht auflöslich im Ammoniak.	Oxydulſalze ſchwarz. Oxydſalze weiß.	Pomeranzengelb, beim Ueberſchuſſe grünblaue Löſung.	Eben ſo.	Weiß, nicht auflöslich im Ueberſchuß.	Durch Ueberſchuß nicht gefällt.
Gegen kohlenſaure Alkalien und kohlenſ. Ammoniak.	— Gelb.	Eben ſo.	Eben ſo.	0	Oxydulſalze erſt weiß gelblich, endlich dunkel. Oxydſalze braunroth, durch kohlenſ. Ammoniak weiß.	Pomeranzengelb.	Nicht gefällt.	Weiß, unauflöslich im Ueberſchuß.	Weiß gefällt.
Gegen blauſaures Eiſenkali.	Nicht gefällt.	Nicht gefällt, blaugrün gefärbt.	Entfärbt, nicht gefällt.	Unverändert.	Oxydulſalze weiß. Oxydſalze weiß.	Dunkel pomeranzenfarben.	Nicht gefällt.	Weiß.	Weiß.
Gegen Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien.	Schwarzbraun gefärbt ohne Niederſchlag.	Dunkelbraun.	Schwarzbraun gefällt.	Aus der ammoniakaliſchen Auflöſung mit Salpeterſäure verſetzt ſchlägt Hydrothionſäure ein braungraues Pulver nieder.	Oxydulſalze ſchwarzbraun. Oxydſalze erſt weiß, dann ſchwarzbraun.	Schwarzbraun.	Schwarzbraun.	Schwarz.	Dunkelbraun.
Gegen Galläpfeltinktur.	Nicht gefällt.	Metalliſch gefällt zu dunkelrothbraunem Pulver und Goldhaut.	Entfärbt, nicht gefällt.	Unverändert.	Oxydulſalze gelb. Oxydſalze orange, ſchmutzig.	Nicht verändert.	Nicht gefällt.	Strohgelb.	Gelbbraun, durch Wärme zu grauem Pulver reducirt.
Gegen verſchiedene andere Fällungsmittel.	Salmiak ſchlägt die ſalzſaure Auflöſung citronengelb nieder, ſalzſaures Kali mehr röthlich gelb.	Durch Kleeſäure und kleeſaure Alkalien reducirt zu dunkel rothbraunem Pulver.	Salmiak ſchlägt die ſalzſaure Auflöſung nieder, zu einem dunkel rothbraunen Salze.	0	Oxydulſalze durch ſalzſaure und kleeſ. Alkalien und ihre Säuren weiß.	Queckſilber Cyan fällt aus der ſalzſ. Auflöſung Pall. Cyan in gelben Flocken.	Salmiak ſchlägt die ſaure, ſalzſ. Auflöſung nicht nieder.	Durch Schwefelſäure weiß, durch kleeſ. und phosphorſaure Alkalien weiß.	Durch ſalzſaure Salze und Salzſäure weiß, in Ammoniak wieder auflöslich.

Karakteriſtiſche Eigenſchaften u. Verhältniſſe.	Wismuth 9,823. (9,67)	Uran 9,000.	Kupfer 8,878.	Kadmium 8,69.	Nickel 8,666. (8,82)
Oxyde.	Suboxyd dunkel purpurf. Oxyd gelb. — Hydrat weiß.	Oxydul ſchmutziggrün. — Hydrat graugrün. Oxyd — Hydrat citronengelb.	Oxydul braunroth. — Hydrat pomeranzengelb. Oxyd ſchwarz. — Hydrat grünlich blau.	Oxyd braungelb oder dunkelbraun. — Hydrat weiß.	Oxyd dunkel aſchgrau. Hyperoxyd ſchwarz. Hydrat des Oxyds apfelgrün
Verhalten mit Borax.	Farbloſe Perle.	Dunkelgelbes Glas, im Reductionsfeuer ſchmutziggrün.	Grüne Perle, im Reductionsfeuer kupferroth.	Farbloſe Perle, geſättigt milchweiß.	Dunkelgelbes Glas in der Hitze, blaß gelb beim Abkühlen.
Verhalten mit Phosphorſalz, und ſonſtiges Verhalten v. d. Löthrohre.	Eben ſo. Verraucht, giebt auf der Kohle weißen Beſchlag mit gelbem Rand.	Im Reductionsfeuer ſchönes grünes Glas.	Eben ſo.	Eben ſo.	Eben ſo; läßt ſich leicht reduciren. Beſonders aus dem kleeſauren Salze.
Verhalten des Metalls gegen Säuren.	Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure löſen es leicht auf, Salzſäure wirkt ſchwach.	Nur die Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure löſen es auf.	In Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure leicht auflöslich, nicht in Salzſäure und Schwefelſäure außer durch Kochen.	In den Säuren leicht auflöslich.	Schwefelſäure, Salzſäure und Salpeterſäure löſen es leicht auf.
Salze und ihr Verhalten gegen Metalle.	Farblos, metalliſch gefällt durch Zink, Zinn, Kadmium, Kupfer.	Oxydulſalze grün. Oxydſalze mehr gelb.	Oxydſalze blau und grün, metalliſch durch Kobalt, Eiſen, Zink, Zinn, Kadmium und Blei.	Farbloſe Salze.	Salze im trockenen Zuſtande gelb, im waſſerhaltigen ſmaragd- oder apfelgrün.
Verhalten der Auflöſungen der Salze gegen fixe ätzende Alkalien.	Gefällt weiß, auflöslich im Ueberſchuß.	Oxydulſalze graugrün, unaufl. im Ueberſchuſſe. Oxydſalze gelb.	Oxydſalze erſt hellblaulichgrün, dann blau.	Weiß gefällt, im Ueberſchuſſe wieder auflöslich.	Blaßgrün gefällt, nicht wieder auflöslich im Ueberſchuſſe.
Gegen Ammoniak.	Weiß, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	Eben ſo.	Blau, im Ueberſchuſſe zur laſurblauen Flüſſigkeit auflöslich.	Weiß, auflöslich im Ueberſchuſſe.	Blaßgrün, auflöslich im Ueberſchuſſe mit ſapphirblauer Farbe.
Gegen kohlenſaure Alkalien und kohlenſaures Ammoniak.	Eben ſo.	Oxydulſalze hellgrün. Oxydſalze gelb, in einem Ueberſchuſſe mit gelber Farbe auflöslich.	Hellgrün, im Ueberſchuſſe des kohlenſ. Amm. reichlich, nur in großem Ueberſchuſſe der kohlenſ. fixen Alkalien auflöslich.	Weiß, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	Blaßgrün, in kohlenſauren fixen Alk. faſt nicht auflöslich; im Ueberſchuſſe des kohlenſ. Amm. mit blaugrüner Farbe auflöslich.
Gegen blauſaures Eiſenkali.	Weiß.	Oxydulſalze braunroth. Oxydſalze dunkel blutroth.	Braunroth.	Weiß.	Grünlichweiß gefällt (beinahe weiß).
Gegen Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien.	Schwarzbraun.	Oxydulſalze durch hydrothionſaure Alkalien dunkel rothbraun. Oxydſalze mehr gelbbraun.	Braunſchwarz.	Pomeranzengelb.	Durch Hydrothionſäure nur aus ſehr neutralen Aufl. braun, durch hydrothionſ. Alkalien aus allen ſchwarzbraun.
Gegen Galläpfeltinktur.	Pomeranzengelb.	Oxydulſalze grün. Oxydſalze chokoladebraun.	Braun.	Schmutzig gelb, voluminös.	Schmutzig weiß.
Gegen verſchiedene andere Fällungsmittel.	Die ſalpeterſaure Auflöſung mit Waſſer verdünnt weiß gefällt.	Das Uranoxyd geht mit den Alkalien und Erden leicht Verbindungen ein und bleibt dann beim Glühen gelb.	Durch kleeſaure Alkalien blaugrün, kryſtalliniſch gefällt.	Durch phosphorſaure Salze weiß.	Durch Kleeſäure in grünlichweißen Flocken, nicht durch kleeſ. Ammoniak.

Karakteriſtiſche Eigenſchaften u. Verhältniſſe.	Molybdän 8,6.	Kobalt 8,538. (8,7)	Arſenik 8,31.	Eiſen 7,788. (7,84.)
Oxyde.	Oxydul blau (molybdänige Säure). Oxyd weiß (Molybdänſäure).	Oxyd grünlich, hellgrau oder blau. — Hydrat braunroth. Hyperoxyd ſchwarz. Oxyd-Hyperoxyd ſeladongrün	Oxyd oder arſenige Säure weiß. Arſenikſäure weiß.	Oxydul ſchwarz. — Hydrat weiß. Oxyd braunroth. — Hydrat okergelb.
Verhalten mit Borax.	Farbloſe Perle, die im Reductionsfeuer ſchmutzig braun wird.	Dunkelblaue Glasperle.	Verflüchtigt ſich, ohne damit ſich zu verbinden.	Dunkelroth, beim Abkühlen gelblich, im Reductionsfeuer bouteillengrün.
Verhalten mit Phosphorſalz, und ſonſtiges Verhalten v. d. Löthrohre.	Im Reductionsfeuer ſchön grüne Perle.	Heller blau.	Eben ſo; auf Kohlen verflüchtigt als weißer Rauch mit Knoblauchgeruch.	Eben ſo.
Verhalten des Metalls gegen Säuren.	Nur Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure löſen das Metall leicht auf.	Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure die beſten Auflöſungsmittel.	Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure.	In allen Säuren leicht auflöslich, vorzüglich in Salzſäure.
Salze und ihr Verhalten gegen Metalle.	Die Auflöſungen ſind im concentrirten Zuſtande dunkel blau.	Salze roth, eben ſo ihre Auflöſungen im verdünnten Zuſtande, im concentrirten indigoblau.	Arſenige Säure röthet Lackmus, in 50 Theilen Waſſer auflöslich. Arſenikſäure in 4 Th. Waſſer. Durch Zink metalliſch gefällt.	Oxydulſalze farblos, oder blaßblaugrün. Oxydſalze gelb oder braun. Durch Zink metalliſch gefällt.
Verhalten der Auflöſungen der Salze gegen fixe ätzende Alkalien.	Blau gefällt, im Ueberſchuſſe auflöslich.	Gefällt ſmalteblau, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	Nicht gefällt.	Oxydulſalze, weiß, ſchnell ins grüne übergehend. Oxydſalze rothbraun.
Gegen Ammoniak.	Eben ſo.	Gefällt ſchmalteblau, im Ueberſchuſſe auflöslich mit nelkenbrauner Farbe.	Nicht gefällt.	Eben ſo.
Gegen kohlenſaure Alkalien und kohlenſaures Ammoniak.	Blau gefällt, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	Gefällt pfirſichblüthroth, auflöslich im großen Ueberſchuſſe — leichter im kohlenſauren Ammoniak.	Nicht gefällt.	Oxydulſalze weiß. Oxydſalze rothbraun.
Gegen blauſaures Eiſenkali.	Dunkelbraun gefällt.	Gefällt grün.	Nicht gefällt.	Oxydulſalze weiß. Oxydſalze berlinerblau:
Gegen Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien.	Braun gefällt.	Durch Hydrothionſäure nicht gefällt, durch hydrothionſ. Alkalien ſchwarzbraun.	Arſenigſaure citronengelb. Arſenikſaure nicht gefällt, aber wohl wie mit einer Säure verbunden.	Oxydulſalze bei möglichſter Neutralität durch Hydrothionſäure ſchwarz, beide durch hydrothionſ. Alk. ſchwarz.
Gegen Galläpfeltinktur.	Dunkelbraun.	Gelblich weiß gefällt.	Nicht gefällt.	Oxydulſalze bald an der Luft purpurfarben. Oxydſalze dunkel indigoblau.
Gegen verſchiedene andere Fällungsmittel.	Die Molybdänſäure bildet eigene Salze mit den Baſen, deren Auflöſungen farblos ſind, aber durch viele desoxydirende Subſtanzen blau werden.	Durch kleeſaure Alkalien roſenroth gefällt.	Beide, die arſenige Säure und Arſenikſäure, werden durch Kalkwaſſer weiß gefällt.	Oxydſalze durch bernſteinſ. Alkalien hell rothbraun, durch arſenikſ. Salze weiß.

Karakteriſtiſche Eigenſchaften u. Verhältniſſe.	Zinn, 7,300	Zink, 7,190.	Mangan, 7,000.	Antimon, 6,860.	Tellur, 6,343 (6,115.)	Chrom, 5,9.	Osmium.	Titan, 5,3	Cerium.	Tantal.
Oxyde.	Oxydul grauweiß. Oxyd weiß. —Hydrat blendend weiß.	Oxyd weiß.	Oxydul graugrün. Oxydo-Oxydul zimmtbraun. Oxyd ſchwarz. Hyperoxyd ſtahlgrau.	Oxyd gelblich. Antimonige Säure weiß. Antimonſäure ſtrohgelb.	Oxyd weiß.	Oxydul grün. Oxyd dunkelbraun. Säure dunkel braunroth.	Oxyd weiß, flüchtig, von ſtechendem Geruch, im Waſſer auflöslich.	Oxydul blau oder violett. Oxyd weiß, wird durch Erhitzen gelb.	Oxydul weiß. Oxyd roſtfarben.	Weißes Oxyd.
Verhalten gegen Borax.	Klare Glasperle. im Uebermaaß emailweiß.	Emailweißes Glas.	Amethyſtrothe Perle, im Reductionsfeuer farblos.	Klare Perle.	Farbloſe klare Perle.	Schön ſmaragdgrüne Glasperle.	0	Im Reductions-Feuer amethyſt- oder dunkelblaue Perle.	Blaßgelbe Perle.	Bei großem Zuſatze emailweiße Perle.
Verhalten gegen Phosphorſalz, und ſonſtiges Verhalten v. d. Löthrohre.	Eben ſo.	Eben ſo.	Nur ſchwach röthlich gefärbte Perle.	Eben ſo, giebt einen weißen Rauch, färbt die Flamme grünlich.	Eben ſo, verflüchtigt ſich auf Kohle wie Antimon, färbt die Flamme blau.	Eben ſo.	0	Im Reductions-Feuer ſchöne blau violette Perle.	Eben ſo.	Durchſichtige farbloſe Perle.
Verhalten des Metalls gegen Säuren.	In Salzſäure und Salpeterſalzſäure leicht auflöslich, durch Salpeterſäure in unauflösliches Oxyd zu verwandeln.	In allen Säuren leicht auflöslich.	Schwefelſäure und Salzſäure löſen es leicht auf, nicht Salpeterſäure.	Salpeterſalzſäure das einzige Auflöſungsmittel.	Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure löſen es leicht auf, Vitriol wird amethyſtroth gefärbt.	Nur Salpeterſäure und Salpeterſalzſäure löſen es auf.	Nicht auflöslich in Säuren.	0	Unbekannt bis jetzt.	Unbekannt.
Salze und ihr Verhalten gegen Metalle.	Salze farblos, durch Zink metalliſch zu fällen.	Farblos, durch kein Metall fällbar.	Theils farbloſe, theils blaßrothe Salze.	Salze theils weiß, theils gelblich, auch röthlich, metalliſch gefällt durch Zink, Eiſen, Kadmium.	Farbloſe Salze metalliſch gefällt durch Zink, Zinn, Kadmium, Eiſen und Antimon.	Schön grüne Oxydulſalze, nicht metalliſch zu fällen.	Rothgelb, durch alle Metalle, außer Gold und Platin, metalliſch gefällt.	Farbloſe Auflöſungen, durch Zink blau gefällt.	Die Auflöſungen des Oxyds ſind im verdünnten Zuſtande farblos, im conc. amethyſtroth.	Bildet keine Salze.
Verhalten der Auflöſungen der Salze gegen fixe ätzende Alkalien.	Oxydulſalze weiß, im Ueberſchuſſe auflöslich; eben ſo Oxydſalze.	Weiß gefällt, auflöslich im Ueberſchuſſe.	Weiß gefällt, ſchnell braun werdend, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	Weiß, auflöslich im Ueberſchuſſe.	Weiß gefällt, auflöslich im Ueberſchuſſe.	Grün gefällt, auflöslich im Ueberſchuſſe.	Nicht gefällt.	Weiß, flockig gefällt.	Weiß, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	0
Gegen Ammoniak.	Weiß, im Ueberſchuſſe auflöslich.	Eben ſo.	Eben ſo.	Weiß, nicht auflöslich im Ueberſchuſſe.	Eben ſo.	Grün, im Ueberſchuſſe mit roſenrother Farbe, wenig auflöslich.	Eben ſo.	Eben ſo.	Weiß, flockig, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	0
Gegen kohlenſaure Alkalien und kohlenſaures Ammoniak.	Weiß, unauflöslich im Ueberſchuſſe.	Weiß, nicht wieder auflöslich.	Weiß, ſich nur langſam ins Braune verändernd.	Eben ſo.	Weiß gefällt, nicht merklich auflöslich im Ueberſchuſſe.	Grün.	Eben ſo.	Eben ſo.	Weiß, auflöslich in einem Ueberſchuſſe.	0
Gegen blauſaures Eiſenkali.	Weiß.	Weiß.	Rein und permanent weiß.	Nicht gefällt.	Nicht gefällt.	Grün.	Eben ſo.	Apfelgrün, ins Spangrüne *).	Weiß.	0
Gegen Hydrothionſäure und hydrothionſaure Alkalien.	Oxydulſalze dunkelbraun, im Ueberſchuſſe des hydrothionſauren Ammoniak auflöslich. Oxydſalze gelb.	Durch Hydrothionſ. nicht, weiß durch hydrothionſaure Alkalien.	Nicht durch Hydrothionſäure, durch hydrothionſaure Alkalien fleiſchfarben.	Ziegelroth.	Schwarzbraun.	Braun, nur durch hydrothionſ. Laugenſalze.	Schwarz gefällt.	Nicht verändert durch Hydrothionſäure, durch hydrothionſ. Alkalien dunkel olivengrün.	Weiß, durch hydrothionſaure Alkalien.	0
Gegen Galläpfeltinktur.	Reichlich, gelb.	Nicht gefällt.	Nicht gefällt.	Nicht gefällt.	Nicht gefällt.	Braun.	Blau gefärbt.	Dunkel pomeranzenfarben, reichlich gefällt.	Grün.	Das Hydrat wird pomeranzengelb gefärbt.
Gegen andere Fällungsmittel.	Oxydulſalze mit ſalzſaurem Golde Purpur-Niederſchlag.	0	0	Aus der ſalzſ. Auflöſung durch Verdünnung mit Waſſer weiß gefällt.	0	0	0	Durch Kleeſ. weiß gefällt. *) Nach andern gelbbraun (?)	Gefällt durch kleeſaure, phosphorſaure, weinſteinſaure, bernſteinſaure Alkalien.	Saures kleeſaures Kali löſt das Hydrat leicht auf.

Taf. II. zu S. 602.

Zweck die Betrachtung in dieſem beſondern Kapitel. Wir faſſen ſie unter dem Namen Atmoſphärilien zuſammen, weil ſie eben ihrer Aggregation und der damit verknüpften phyſiſchen Eigenſchaften, insbeſondere der Expanſivkraft wegen, entweder einen Beſtandtheil unſerer Atmoſphäre ausmachen, oder wenigſtens ausmachen könnten. Auch rechnen wir hieher diejenigen Materien, welche in den Graden der Temperatur, wie ſie auf unſerer Erde ſich finden, und unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmoſphäre gasförmig erſcheinen.

426. Qualitative Beſtimmung.

Die Ausmittlung der Natur der Gasarten, oder die qualitative Beſtimmung geſchieht hier wie bei allen übrigen Subſtanzen durch die Prüfung ihres Verhaltens gegen mannichfaltige andere Körper, welche auf irgend eine Weiſe chemiſch auf ſie einwirken. Vorzüglich aufklärend hierüber ſind Verſuche über ihr Verhalten gegen das Sauerſtoffgas, oder umgekehrt gegen brennbare Körper, ob ſie nehmlich ſelbſt brennbar ſind, oder vielmehr fähig, den Verbrennungsprozeß brennbarer Körper anzufachen und zu unterhalten. Die nähere Beachtung der Erſcheinungen, die in beiden Fällen ſtatt finden, insbeſondere der Produkte beider Arten von Prozeſſen, das Verhalten gegen Reagentien, welche eine ſaure oder alkaliſche Natur anzeigen, ferner gegen Waſſer und andere Flüſſigkeiten, welche durch chemiſche Anziehung ſie aus ihrem gasförmigen Zuſtand in den liquiden oder feſten zu verſetzen im Stande ſind, und die nähere Unterſuchung dieſer neuen Verbindungen. Dieſe Verſuche geben auch die Mittel an die Hand, verſchiedene Gasarten, die mit einander gemengt ſind, von einander zu trennen, indem man Flüſſigkeiten anwendet, die das eine Gas verſchlukken, auf die andern aber keine ſolche Einwirkung äu-

ßern. Hiezu kömmt noch die Unterſuchung ihres Verhaltens gegen Elektrizität (ob ſie durch elektriſche Funken zerſetzt, ausgedehnt werden u. ſ. w.), gegen Licht (ihres Brechungsvermögens) u. ſ. w. Ihre unmittelbare Einwirkung auf unſere Sinnorgane, Farbe, vorzüglich Geruch, auch Geſchmack, wenn ſie von Flüſſigkeiten verſchluckt worden ſind, geben auch oft wichtige Fingerzeige.

427. Quantitative Beſtimmung.

Die genaue Beſtimmung des wirklichen ponderablen Quantums einer Gasart geſchieht am beſten durch die genaue Beſtimmung ihres Volumens in einem bekannten Maße, unter Beſtimmung des Drucks, unter welchem ſich das Gas in dieſem Augenblicke befindet, und ſeiner Temperatur. Da man nehmlich durch ſorgfältig angeſtellte Verſuche für alle bis jetzt bekannte Gasarten das Gewicht unter einem beſtimmten Volumen für einen beſtimmten Druck und eine beſtimmte Temperatur genau beſtimmt hat, und auch die Geſetze ausgemittelt, nach welchen die Veränderungen des Volumens von den Veränderungen in dem Druck und der Temperatur abhängig ſind, ſo läßt ſich dieſen Geſetzen gemäß das Volumen jeder Gasart von einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Druck auf ein Volumen von jener Normaltemperatur und jenem Normaldruck zurückführen, und ſomit ihr Gewicht genau beſtimmen, ſobald nur ihre Identität mit irgend einer der bereits bekannten Gasarten ausgemittelt iſt.

428. Nöthige Correction bei Beſtimmung des Volumens einer Gasart in Hinſicht auf den Druck.

Um jene Beſtimmungen ausführen zu können, iſt es jedesmal erforderlich, daß man den gasförmigen Kör-

per in einem angemeſſenen Glascylinder, Glocke u. d. g. auffange, deren Volumen in hinlänglich kleine Theile abgetheilt iſt*), welche Theile ſich auf ein bekanntes Maß, ſeyen es nun Pariſer, Engliſche oder Rheinländiſche Decimal- oder Duodecimal-Kubikzolle, oder Theile des Liters u. ſ. w. zurückführen laſſen. Zu dieſem Auffangen iſt nun nach Umſtänden entweder die pnevmatiſche Waſſer- oder Queckſilber-Wanne erforderlich. Um vorzüglich in letzterem Falle die Gefäße bequem handhaben zu können, habe ich auf der 3ten Tafel Fig. 1. A. B. C. eine bequeme Vorrichtung beſchrieben. Es iſt nun zuerſt erforderlich, den Druck zu beſtimmen, unter welchem ſich das Gas in dem Glasgefäße wirklich befindet. Dieſer Druck hängt von dem jeweiligen Barometerſtand und dem Niveau der Flüſſigkeit innerhalb des Glasgefäßes, in welchem ſich das Gas befindet, gegen den Niveau der Flüſſigkeit außerhalb des Gefäßes in der Wanne ab. Iſt die Sperrflüſſigkeit Waſſer, ſo zieht man von dem Stande des Barometers ſo viel Mal $\frac{10}{135}$ Zolle oder Linien ab, als der Niveau der Flüſſigkeit innerhalb Zolle oder Linien höher iſt als außerhalb, wegen des bekannten Verhältniſſes der ſpecifiſchen Gewichte des Waſſers und Queckſilbers 10: 135. Iſt die Sperrflüſſigkeit Queckſilber, ſo erhält man unmittelbar durch Ab-

*) Am beſten graduirt man die in der analytiſchen Chemie zu Gasverſuchen gebräuchlichen Glasröhren, da ſie meiſtens nicht von großem Inhalte zu ſeyn brauchen, durch Auswägen mit Queckſilber oder Waſſer, wo gleiche Gewichtstheile nicht bloß gleiche Volumina, ſondern wenn die Temperatur der Flüſſigkeit gehörig berückſichtigt wird, dieſe Gewichtstheile ſelbſt (ſeyen es nun Unzen, Quentchen, Skrupel, Grane) dieſe Volumina ſelbſt in irgend einem bekannten Maße anzeigen (vergl. unten die ſpecifiſchen Gewichte der Gasarten.)

ziehen der Zolle, Linien und nöthigenfalls Decimaltheile von Linien, um welche das Queckſilber innerhalb höher ſteht als außerhalb, von der Höhe des Queckſilbers im Barometer den Druck in Zollen, Linien u. ſ. w. unter welchem ſich das Gas befindet. Nach dem bekannten Geſetze nun, daß ſich die Volumina der Gasarten umgekehrt wie die Preſſionen verhalten, dient nun, um das Volumen des Gaſes unter dem auf obige Weiſe ausgemittelten Druck auf das Volumen unter dem Druck von 28″ Pariſer, für welchen das Gewicht der Gasarten beſtimmt iſt, zurückzuführen, folgende allgemeine Proportion, wobei b^1 die Queckſilberhöhe des Drucks, unter welchem ſich das Gas wirklich befindet, in Zollen, Linien und Zehntheilen derſelben ausgedrückt, m das beobachtete Volumen, und x das geſuchte bedeutet:

$$28'' : b^1 = m : x \text{ oder}$$

$$x = \frac{b^1 m}{28''}$$

429. Fortſetzung.

Da es bei analytiſchen Unterſuchungen dieſer Art oft auch darauf ankömmt, ein Gasvolumen, das ſich (wegen des höhern Standes der Sperrflüſſigkeit innerhalb als außerhalb dem Glasgefäße, in welchem ſich das Gas befindet) unter einem geringeren Druck als der jeweilige Druck der Atmoſphäre befindet, auf ein Volumen zurückzuführen, wie es unter dieſem Druck ſeyn würde, ſo hat Biſchoff*) dieſe Reduction durch Tafeln, die er berechnet hat, ſehr erleichtert. Dieſe Tafeln gründen ſich auf folgenden allgemeinen Ausdruck: Bezeichnet man durch d die Höhe des innern Niveaus über dem äußern in Par. Zollen, durch b den jedesmaligen Baro-

*) Schw. XIX. S. 166.

meterſtand ebenfalls in Pariſer Zollen, durch $\frac{1}{m}$ das ſpecif. Gewicht des Sperrungsmittels, das des Queckſilbers $= 1$ geſetzt, durch a das Volumen des Gaſes im (wegen des geringern Drucks) ausgedehnten Zuſtande und endlich durch v das wahre Volumen unter dem äußern Luftdrucke, ſo iſt offenbar

$$b = b.\frac{v}{a} + d.\frac{1}{m} \text{ folglich}$$

$$\left(\text{weil } b - d\frac{1}{m} = b\frac{v}{a} \text{ alſo } \frac{v}{a} = \frac{b - d\frac{1}{m}}{b}\right)$$

$$v = a\left(\frac{b - d\frac{1}{m}}{b}\right)$$

Nun hat Biſchoff die Werthe von $\frac{b - d.\frac{1}{m}}{b}$ für verſchiedene b und d berechnet, und der Gebrauch dieſer Berechnung beſteht einfach darin, das Gasvolumen mit dem Decimalbruche zu multipliciren, welchen die Tafeln für den jedesmaligen Barometerſtand und die jedesmalige Höhe der Sperrungsflüſſigkeit angeben, um das wahre Volumen des Gaſes zu erhalten. In der erſten Tafel für das Waſſer als Sperrungsmittel iſt $\frac{1}{m} = \frac{10}{135}$ geſetzt. Die Barometerſtände ſind bloß von Zoll zu Zoll, und auch die Waſſerſtände nur ſo angegeben, weil eine größere Genauigkeit unnöthig iſt.

Tafel I.

Für das Waſſer als Sperrungmittel.

Höhe des innern Niveaus über dem äußern.	28 Zoll		27 Zoll		26 Zoll		25 Zoll
	Barometerſtände.						
1 Zoll	0,9974	—	0,9973	—	0,9972	—	0,9970
2 —	0,9947	—	0,9945	—	0,9943	—	0,9941
3 —	0,9921	—	0,9918	—	0,9915	—	0,9911
4 —	0,9894	—	0,9890	—	0,9886	—	0,9882
5 —	0,9868	—	0,9863	—	0,9858	—	0,9852
6 —	0,9841	—	0,9835	—	0,9829	—	0,9822
7 —	0,9815	—	0,9808	—	0,9801	—	0,9792
8 —	0,9788	—	0,9781	—	0,9772	=	0,9763
9 —	0,9762	—	0,9753	—	0,9744	—	0,9733
10 —	0,9735	—	0,9726	—	0,9715	—	0,9704
11 —	0,9709	—	0,9698	—	0,9687	—	0,9674
12 —	0,9682	—	0,9671	—	0,9658	—	0,9644

Tafel II.

Für das Queckſilber als Sperrungsmittel.

Barometerſtände.

Höhe des innern Niveaus über dem äußern.	28 Zoll		27 Zoll		26 Zoll		25 Zoll
1 Linie	0,9970	—	0,9969	—	0,9968	—	0,9967
2 —	0,9940	—	0,9939	—	0,9936	—	0,9934
3 —	0,9910	—	0,9908	—	0,9904	—	0,9900
4 —	0,9881	—	0,9877	—	0,9872	—	0,9867
5 —	0,9851	—	0,9846	—	0,9840	—	0,9834
6 —	0,9821	—	0,9815	—	0,9808	—	0,9800
7 —	0,9792	—	0,9784	—	0,9776	—	0,9767
8 —	0,9762	—	0,9753	—	0,9744	—	0,9734
9 —	0,9732	—	0,9722	—	0,9712	—	0,9700
10 —	0,9702	—	0,9692	—	0,9680	—	0,9667
11 —	0,9673	—	0,9661	—	0,9648	—	0,9634
12 —	0,9643	—	0,9630	—	0,9616	—	0,9600
13 —	0,9613	—	0,9599	—	0,9583	—	0,9568
14 —	0,9583	—	0,9568	—	0,9551	—	0,9535
15 —	0,9554	—	0,9537	—	0,9519	—	0,9500
16 —	0,9524	—	0,9506	—	0,9487	—	0,9467
17 —	0,9494	—	0,9475	—	0,9455	—	0,9433
18 —	0,9464	—	0,9444	—	0,9423	—	0,9400
19 —	0,9435	—	0,9413	—	0,9391	—	0,9367
20 —	0,9405	—	0,9383	—	0,9359	—	0,9333
21 —	0,9375	—	0,9352	—	0,9327	—	0,9300
22 —	0,9345	—	0,9321	—	0,9295	—	0,9267
23 —	0,9316	—	0,9290	—	0,9263	—	0,9233
24 —	0,9286	—	0,9259	—	0,9231	—	0,9200

430. Nöthige Correction wegen der Temperatur.

Das Gewicht der Gasarten bei demſelben Druck iſt verſchieden nach ihrer verſchiedenen Ausdehnung bei verſchiedener Temperatur. Dieſes Gewicht beſtimmter Voluminum iſt entweder für den 0 Punkt oder für 10° R. oder auch für $12\frac{1}{2}$ R. genau beſtimmt worden. Man muß alſo das gegebene Volumen bei der gegebenen Temperatur auf das Volumen bei einem dieſer Grade der thermometriſchen Skale zurückführen. Dieß geſchieht nun ſehr leicht, da durch die ſorgfältigſten Verſuche die Ausdehnung des Volumens der Gasarten für jeden Grad der thermometriſchen Skale ausgemittelt iſt, und was die Sache ungemein erleichtert, iſt der wichtige Umſtand, daß dieſe Ausdehnung für alle Gasarteu gleichförmig und gleich groß iſt. Nach Davys, Gay-Luſſacs und Berzelius Verſuchen dehnt ſich nehmlich jede Gasart, ihr urſprüngliches Volumen beim Eispunkte = 1 geſetzt, um 0,00375 oder um $\frac{3}{800}$ oder $\frac{1}{266,6}$ für jeden Grad des Centeſimalthermometers, oder um $\frac{1}{213,3}$ für jeden Grad des Reaumurſchen Thermometers, oder um $\frac{1}{480}$ für jeden Grad des Fahrenheitſchen Thermometers aus. Dalton hatte zwar behauptet, daß die Raumvermehrungen der Luft bei gleichen Temperaturzunahmen conſtante Portionen des Raums ſeyen, den die Luft in der nächſt vorhergehenden Temperatur annahm, und nicht für jeden Grad des Queckſilberthermometers ein conſtanter Bruch des Raums ſey, den die Luft in irgend einer beſtimmten Temperatur, alſo namentlich beim Eispunkte, auf welchen die Beſtimmungen der obigen Chemiker ſich beziehen, aber Dulong und Petit (Schw. J. XXV. S. 309) fanden durch neue mit großer Sorgfalt angeſtellte Verſuche, daß in der Ausdehnung der Luft und des Queckſilbers zwiſchen — 36° und + 100°

der hunderttheiligen Skale kein merklicher Unterſchied ſtatt findet, daß aber allerdings in höheren Temperaturen das Queckſilberthermometer in ſeinem Gange dem Luftthermometer voreilet. Da wir nun bei unſern Correctionen nie über den Siedpunkt des Waſſers hinauskommen, ſo iſt zwar obige Beſtimmung der Ausdehnung mit aller Schärfe anwendbar. Wenn daher das Volumen einer Luft bei n Grade (Reaum. Skale) über o gemeſſen = V iſt, ſo findet ſich das Volumen V' bei m Graden, wenn man ſetzt:

$$1 + \frac{n}{213,3} : 1 + \frac{m}{213,3} = V : V'$$

folglich $V' = \frac{213,3 + m}{213,3 + n} \cdot V.$

Will man das bei n Graden gemeſſene Luft-Volumen auf die Temperatur des Eispunkts reduciren, ſo verwandelt ſich m in o, und dann iſt alſo:

$$V' = \frac{213,3}{213,3 + n} \cdot V\ ^{*)}.$$

Iſt die Temperatur in dem Grade des Centeſimalthermometers beſtimmt, ſo kann man auch folgende Gleichung gebrauchen, um das Volumen des Gaſes auf ſeinen Werth bei O T. zurückzuführen:

---

*) In den Lehrbüchern der Chemie wird gewöhnlich dieſe Correction nach einer etwas abweichenden Regel vorgeſchrieben. So heißt es z. B. im 1ſten Theil von Döbereiners mikrochemiſcher Experimentirkunſt. Jena 1821 S. 45 und 46: „Man dividirt das Volumen des Gaſes mit 213,33 und multiplicirt den Quotienten mit der Zahl der Grade unter oder über der angenommenen Normaltemperatur. Dieſes Produkt muß man, wenn die Temperatur über der Normaltemperatur iſt, von dem gefundenen Volumen abziehen, und wenn dieſelbe unter derſelben

$$V = \frac{U}{1 + t \,.\, 0{,}00375}$$

wo U das Volumen eines Gaſes bei irgend einer Temperatur, welche durch t ausgedrückt wird, und V das geſuchte Volumen des nämlichen Gaſes bei O T. ausdrückt.

Es ſey z. B. das Volumen des Gaſes 0,551 eines Liters bei der Temperatur von 14,5°, ſo wird

$$V = \frac{0{,}551}{1 + 14{,}5 \,.\, 0{,}00375}$$

$$\text{alſo } V = \frac{0{,}551}{1 + 0{,}54375}$$

$$= 0{,}522 \text{ ſeyn.}$$

431. Wenn man das Luft-Volumen auf die Temperatur des Eispunktes reducirt, ſo läßt ſich die Correction wegen des Barometerſtandes ſogleich mit derjenigen wegen der Temperatur auf folgende Art verbinden, und dadurch die Rechnung bedeutend vereinfachen. Es ſey nämlich im Luft-Volumen V bei dem Barometerſtande b und der Temperatur + n Graden gemeſſen worden, ſo wird das Volumen V′ bei 28″ Barometerſtand (dem Normalſtande) und O R. ſeyn:

---

iſt, zu dem gefundenen Volumen addiren." Dieſelbe Regel ſchwebt auch Brande in ſeinem Handbuche der Chemie für Kielhaler vor. Der Irrthum beſteht aber darin, daß nach dieſer Regel nicht das Volumen einer Luft, welches dieſelbe beim Eispunkte eingenommen haben würde, als Einheit geſetzt wird, ſondern dasjenige Volumen, welches bei irgend einer höheren, oder auch den Umſtänden nach bei einer niedrigern Temperatur gemeſſen wurde, wo im erſteren Falle der Werth ſo groß, im zweiten zu klein ausfällt.

$$V \cdot \frac{b \cdot 213}{28\,(213 + n)} = V \cdot \frac{b}{213 + n} : 7{,}607 \text{ *)}.$$

432. Correction wegen des verſchiedenen Zuſtandes der Feuchtigkeit.

Wenn man die größte Genauigkeit in dieſen Beſtimmungen erreichen will, ſo muß man auch noch auf den Zuſtand der Feuchtigkeit der Gasarten Rückſicht nehmen. Ein Gas bei demſelben Druck und bei derſelben Temperatur nimmt einen verſchiedenen Raum ein, je nachdem es mehr oder weniger Waſſerdunſt in ſich aufgenommen hat, von dem Punkte der höchſten Trockenheit mehr oder weniger entfernt, dem Punkte der höchſten Feuchtigkeit mehr oder weniger nahe iſt. Da indeſſen alle unſere Hygrometer bis jetzt nur ſehr unvollkommene Werkzeuge ſind, ſo iſt das einzige Mittel, in dieſer Hinſicht gleichfalls die höchſte Genauigkeit zu erreichen, es entweder mit dem Maximum von Waſſerdunſt darzuſtellen oder auf den höchſten Punkt der Trockenheit zu bringen. Das erſtere iſt jedesmal der Fall, wenn das Gas über Waſſer aufgefangen wird, oder im Augenblicke ſeiner Entbindung mit Waſſer in Berührung geſtanden hat; das zweite erfolgt, wenn daſſelbe über Queckſilber durch geglühten ſalzſauren Kalk, den man in kleinen Stücken hineinbringt, vollkommen ausgetrocknet ward, wo nun alsdann das Gewicht nach

---

*) Vgl. Biſchoff über die Mittel, ein Gas-Volumen mit der größten Genauigkeit zu meſſen, in Schw. XI. 357, und XII. Bd. d. Schr. der Leopoldiniſchen Academie, eine ſehr lehrreiche Abhandlung für Gaſometrie, in welcher dieſer genaue Chemiker gleichfalls den Irrthum in Anſehung der Correction wegen des Temperatur-Unterſchiedes rühmt, wie ich ſchon früher gethan hatte (ſ. die erſte Ausgabe dieſes Handbuches II. Bd. Anm. S. 545.

den bekannten Gewichtsbeſtimmungen für feuchte und trockene Gaſe berechnet wird.

Es iſt, vorzüglich aus Daltons lehrreichen Forſchungen über den Einfluß der Waſſerdünſte auf die Ausdehnung der Gasarten bekannt, daß das Volumen eines jeden Gaſes durch den beigemengten Waſſerdunſt, wenn das Gaß ſich auf dem Maximum von Feuchtigkeit befindet, in dem Verhältniſſe 1 : $\frac{E}{E - e}$ zunimmt, wo E den Druck, unter welchem das Gas ſteht, und e die Expanſivkraft (Spannung) des Waſſerdunſtes im luftleeren Raume bei derſelben Temperatur, welcher das Gas ausgeſetzt iſt, bezeichnet; woraus auch folgt, daß das Volumen eines jeden über Waſſer gemeſſenen Gaſes mit $\frac{E - e}{E}$ multiplicirt werden müſſe, um das wahre Volumen deſſelben im höchſt trockenen Zuſtande zu finden. So lange während eines zum Behuf einer Analyſe angeſtellten gaſometriſchen Verſuches Druck und Temperatur ſich nicht ändern, bleibt das Volumen eines Gaſes, ſofern es durch die Feuchtigkeit mit beſtimmt wird, auch unverändert. Hat ſich aber im Fortgange ſolcher Verſuche (die allerdings längere Zeit dauern können), der Druck oder die Temperatur, oder beide verändert, ſo ſcheint außer den Correctionen, die wegen dieſer beiden nöthig werden, auch noch eine Correction wegen des veränderten Einfluſſes des Waſſerdunſtes nöthig werden zu müſſen. Wenn indeſſen während des Verſuchs die Temperatur zwiſchen den Thermometerſtänden von 15 und 20° der hunderttheiligen Skale ſich um 1° ändert, ſo beträgt die Aenderung des Werths von e nur ſo viel, daß der Einfluß in der dritten Decimalſtelle (den Tauſendtheilen, das urſprüngliche Volumen als Einheit angenommen) merkbar wird;

erſt wenn die Temperatur-Aenderung bis auf 8° ſteigt, erſtreckt ſich der Einfluß auf die 2te Decimalſtelle. Alſo in jenem Falle bleibt man um Tauſendtel, in dieſem um ein Hunderttel des gemeſſenen Gas-Volumens in Ungewißheit, wenn die Correction wegen des veränderten hygrometriſchen Zuſtandes des Gaſes vernachläſſigt wird, eine Ungewißheit, die in den meiſten Fällen noch innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fällt.

H. Davy *) hat eine einfache Methode angegeben, die nöthige Correction für das Volumen eines Gaſes zu finden, wenn während des Verſuchs die Temperatur oder der Luftdruck ſich verändert hat, ohne eine weitläufige Rechnung nöthig zu haben, durch eine Art von Manometer, eine heberförmige Röhre, in deren längerem oben zugeſchmelztem Schenkel atmoſphäriſche Luft durch eine Waſſerſäule geſperrt iſt, und dieſer längere Schenkel ſelbſt durch Auswägen mit Queckſilber graduirt, und mit einer Skale von 200 Theilen verſehen iſt. Dieſe eingeſchloſſene Luftſäule dient nun durch ihre Ausdehnung oder Zuſammenziehung während des Verſuchs zur Richtſchnur, um das Luft-Volumen, mit welchem man experimentirt, auf die urſprüngliche Temperatur und den urſprünglichen Druck zu reduciren. Es ſey das Volumen des Gas, welches ſich am Ende des Verſuchs vorfindet, n; und der Stand des Inſtruments zeige an ein Gasvolumen zu Anfange des Verſuchs von m, zu Ende des Verſuchs von v Theilen nach 200theiliger Skale, ſo iſt $\frac{m}{v} \cdot n$ das Volumen, welches der Gasrückſtand in der Temperatur und unter dem Drucke, die zu Anfange des Verſuchs ſtatt fanden,

*) Gilb. Ann. XIII. S. 104.

würde eingenommen haben. Es verſteht ſich, daß in der heberförmigen Röhre die ſperrende Flüſſigkeit in beiden Schenkeln auf gleicher Höhe erhalten werden kann, was man bequem durch eine Glasröhre erreicht, die ſich in einem durchbohrten Korke, der in das offene Ende geſteckt iſt, verſchieben läßt, und dadurch, daß ſie tiefer eingetaucht wird, die Waſſerſäule in demſelben um wenigſtens $1\frac{1}{2}''$ muß erhöhen können.

Noch verdient G. Biſchoffs einfache Methode bei gaſometriſchen Meſſungen durch größere, durch unmittelbares Abwägen mit Queckſilber erhaltene Abtheilungen, ohne weitere Unterabtheilungen durch Skale und Nonius, dieſelbe, und eigentlich noch größere Genauigkeit (wegen Vermeidung der Unſicherheit im Ableſen kleiner Gradtheilungen) zu erhalten, Empfehlung (ſ. deſſen oben angef. Aufſatz, S. 364 fg.).

433. Abſolutes Gewicht beſtimmter Voluminum der Gasarten für eine beſtimmte Temperatur und einen beſtimmten Barometerſtand. Specifiſche Gewichte derſelben.

Zum Gebrauch für Berechnungen bei Analyſen theile ich hier die Reſultate der bewährteſten Unterſuchungen über das abſolute und ſpecifiſche Gewicht der Gasarten, die hier vorzüglich in Betracht kommen, mit.

In der erſten Ausgabe dieſes Werks hatte ich aus dem 1ſten Theile zur mikrochemiſchen Experimentirkunſt von J. W. Döbereiner S. 69. eine Tabelle über das abſolute Gewicht bekannter Voluminum der verſchiedenen Gasarten aufgenommen. Herr D. Fr. Körner hat aber in einem ſehr lehrreichen Aufſatze bewieſen, daß dieſe Tabelle auf einem unrichtigen Fundamente be-

ruhe, und ihre Angaben daher durchaus unrichtig ſeyen. Es war nehmlich dabei die Vorausſetzung zum Grunde gelegt, daß ein rheinländiſcher oder brandenburgiſcher Duodecimalkubikzoll gleich dem Raume von 290 Gran Nürnb. Medicinal-Gewicht deſtillirten Waſſers von 10° R. Dieſe Annahme war indeſſen von Döb. nicht weiter gerechtfertigt worden, und die einzige Autorität, auf welche dabei Rückſicht genommen worden zu ſeyn ſcheint, ſcheint eine frühere Angabe Karſtens geweſen zu ſeyn, welcher nahe 290 Gran fand, eine Angabe, die aber ſchon an ſich kein Vertrauen verdiente, wenn von ſtrenger Genauigkeit die Rede iſt, und die durch die ſorgfältige Prüfung Körners nun widerlegt iſt. Die genaue Beſtimmung kann nun von zwei Verſuchs-Reihen ausgehen, in welche die größte mögliche Schärfe gebracht worden war, nehmlich derjenigen der franzöſiſchen Phyſiker bei der Beſtimmung der neuen Maße und Gewichte, welche das Gewicht eines Kubikcentimeters Waſſer bei der größten Dichtigkeit als Einheit der Gewichtsmaſſe unter dem Namen des Gramme annahmen, und derjenigen von Schukburgh, welcher den engliſchen Cubikzoll = dem Volumen von 252,587 Gran Troy-Gewicht bei $15\frac{1}{9}$ R. und 29″,91 (engl.) Barometerhöhe fand. Reducirt man dieſe Maße und Gewichte mit aller Genauigkeit auf rheinländiſches Maß und Nürnberger Medicinal-Gewichte nach den gleichfalls genau bekannten Verhältniſſen dieſer Maße und Gewichte gegen einander, ſo ergiebt ſich das Volumen deſtillirten Waſſers bei ſeiner größten Dichte *) und im leeren Raume =
287,9814 Gran Nürnb. Med. Gew.

*) Die Temperatur-Grade der größten Waſſerdichte werden verſchieden von verſchiedenen Phyſikern angegeben. Körner nimmt + 3,42 Cent. an.

Und der Pariſer Duod. Cub. Zoll = 319, 292 Nürnb. Mg.
— — engl. — —— = 269, 6744 —

Und bei 10° R. nach dem bekannten Geſetze der Dilatation des Waſſers:

Der Pariſer Cub. Zoll = 319, 1229
— rheinl. oder Brand. = 287, 8288
— engl. = 203, 5347

Nach Grammen Gewicht iſt bei der größten Dichtigkeit
der Pariſer Duod. K. Z. = 19, 8361
— rheinl. — = 17, 8911
— engl. — = 16, 3810

und bei 10° R.
der Pariſer = 19, 8248
— rheinl. = 17, 8816
— engl. = 16, 3723.

Daß dieſe Beſtimmungen genau ſind, beweiſt das Nachrechnen, das leicht anzuſtellen iſt, und die Uebereinſtimmung mit den neueſten genauern Angaben anderer Phyſiker z. B. Fiſchers, Gilberts, Kaſtners *), beſonders aber, was den rheinl. Kz. betrifft, Eitelweins in ſ. Vergleichung der in den Preuß. Staaten eingeführten Maße und Gewichte, der den rheinl. oder Brand. Duodkz. findet = 17, 8911 Grammen Waſſer bei ſeiner größten Dichtigkeit. Was die Reduction der Gramme in Nürnb. Medicinal-Gewicht betrifft, ſo fand Körner durch unmittelbare Vergleichung von 4 Sazun Grammen-Gewichten

das Kilogramm = 16096, 34 Gran,

welches zum Grunde gelegt iſt.

*) In deſſen Handbuche iſt der franzöſ. Duod. Kz. Waſſer von der größten Dichtigkeit zu 373, 45 franz. Grains angegeben = 319 Gran Nürnb. Med. Gew.

Bei Berechnung des abſoluten Gewichts der atmoſphär. Luft und der verſchiedenen weiter unten anzuführenden Gaſe legte Körner die Verſuche von Biot und Arrago über das Abwägen eines genau beſtimmten größeren Volumens atmoſph. Luft zum Grunde, und berechnete daraus durch einfache Reduction der neu franzöſiſchen Maße, welche jene Phyſiker gebraucht hatten, auf franzöſiſche und rheinländiſche Kubikzolle bei 0° R. und 28″ Barometerſtand

den Pariſer Duod. Kub. Z.	=	0,02577806	Grammen
	=	0,4149326	Gran N. M. G.
und der rheinl. Duod. Kz.	=	0,3742431	Gr. N. M. G.
und bei 10° R.	=	0,357486	— —

Herr Körner ſetzt hinzu: Wohl gemerkt unter der Breite von Paris und ungefähr 60 Meters über dem Niveau des Oceans, weil nehmlich die unter verſchiedenen Breiten und bei verſchiedenen Höhen verſchiedene Schwere zur Folge hat, daß eine Queckſilberſäule von derſelben Länge einen verſchiedenen Druck ausübt, einen im Verhältniß der zunehmenden Breite, nach einem gewiſſen Geſetze zunehmenden, und im Verhältniß der zunehmenden Höhe über dem Niveau des Meeres abzunehmenden. Indeſſen äußert die dadurch nöthig werdende Correction keine die beſtimmte Breite von Jena, und für eine Höhe von 101 Meter über dem Niveau des Meeres ihren Einfluß erſt in der vierten Decimalſtelle und nur um eine Einheit (indem nehmlich bei 28″ Bar. und O. R. v. Jena derſelbe rheinl. Doud. Kkz. atm. Luft 0,3743 wiegt), und kömmt aſo hier nicht in Betracht, da wir nicht über die dritte Decimalſtelle hinausgehen. Legt man nun dieſes Gewicht als Fundament zum Grunde, ſo läßt ſich, ſobald nur das ſpecifiſche Gewicht der Gasarten genau ausgemittelt iſt,

auch das abſolute Gewicht eines gleich großen Volumens aller übrigen Gasarten mit Genauigkeit angeben. Daſſelbe erhält man auch, wenn man das Verhältniß der ſpecif. Gewichte der Gasarten gegen das Waſſer (das letztere als Einheit angenommen) kennt, und mit der daſſelbe ausdrückenden Zahl jenes oben für einen rheinl. Duod. Kubikzoll gefundene Gewicht multiplicirt. Ich theile nun die von H. Körner für die Breite von Jena = 50° 56′ 29″ und für eine Höhe von 101 Meter über dem Meeresſpiegel ausgerechnete Tabelle mit, welcher mir alles Zutrauen zu verdienen ſcheint, wie ſehr ſie auch von der Döbereinerſchen, die offenbar auf irrigen Prämiſſen beruht, abweiche, wobei ich noch bemerke, daß die Haupt-Angabe, welche eben ſo trefflichen Tabellen von Grotthuß zum Grunde liegt, daß nehmlich bei einem Drucke von 28″ und 12½ R., und bei der Annahme eines ſpecif. Gewichts des Sauerſtoffgaſes von 1,11, dasjenige der atm. Luft = 1,000 geſetzt, 25,75 rheinl. Duodecimalkubikzolle Sauerſtoffgas 10 Gran Nürnb. Med. Gew. wiegen, mit der Körneriſchen Angabe ſehr genau zuſammentrifft.

Bei 0° R. und 28″ Barometerſtand wiegt ein rheinländiſcher oder brandenburgiſcher Duodecimalkubikzoll

Atmosph. Luft	=	0,3743 *)	
Sauerſtoffgas	=	0,4130	
Stickgas	=	0,3627	die ſpecif. Gewichte nach Biot und Arrago angenommen.
Waſſerſtoffgas	=	0,0274	
Kohlenſaures Gas	=	0,5682	
Ammoniakgas	=	0,2233	
Salzſaures Gas	=	0,4669	

---

*) Für Paris 0,3742.

Oxydirt ſalzſ. Gas oder Chlorine	= 0,9245	Gay=Luſſac und Thenard.
Kohlenoxydgas	= 0,3581	Cruckſhank
Oxydirter Stickgas	= 0,5691	Collin (?)
Salpetergas	= 0,3888	Berard
Oelbildendes Gas	= 0,3660	Theod. v. Sauſſure
Schwefligſaures Gas	= 0,7936	Gay=Luſſac und Thenard
Schwefelwaſſerſtoffgas	= 0,4458	

Unter obigen Umſtänden aber bei 10° R.

Atmoſphäriſche Luft	= 0,3575
Sauerſtoffgas	= 0,3945
Stickgas	= 0,3465
Waſſerſtoffgas	= 0,0261
Kohlenſaures Gas	= 0,5427
Ammoniakgas	= 0,2133
Salzſaures Gas	= 0,4460
Chlorinegas	= 0,8831
Kohlenoxydgas	= 0,3421
Oxyd. Stickgas	= 0,5436
Salpetergas	= 0,3714
Oelbildendes Gas	= 0,3497
Schwefligſaures Gas	= 0,7581
Schwefelwaſſerſtoffgas	= 0,4259

Nach den genaueſten Abwägungen und Meſſungen von Arrago, Gay=Luſſac und Biot *) gelten nach franzöſiſchem Maße und Gewicht folgende Beſtimmungen:

Völlig trockne	Specif. Gewicht oder Dichtigkeit	Gewicht eines franzöſiſchen Kubikz. bei 0° Wärme 28″ u. Par.
Atmoſphäriſche Luft	1,00000	0,484 franz. Gr.
Sauerſtoffgas	1,10359	0,532 —

*) Gilb. Annalen Bd. 51. S. 186.

Stickgas	0,96913	0,469	—
Waſſerſtoffgas	0,07321	0,0354	—
Ammoniakgas	0,59669	0,289	—
Kohlenſaures Gas	1,51961	0,735	—

Nach noch neueren Beſtimmungen von Berzelius und Dulong ſind die ſpecifiſchen Gewichte verſchiedener Gasarten unter demſelben Drucke und bei derſelben Temperatur folgende:

Atmoſphäriſche Luft	=	1,0000
Sauerſtoffsgas	=	1,1026
Waſſerſtoffsgas	=	0,0688
Stickgas	=	0,976
Kohlenſaures Gas	=	1,524
Kohlenoxydgas	=	0,9727
Oelbildendes Gas	=	0,9804
Sumpfgas	=	0,5590
Stickſtoffoxyd	=	1,5272
Salpetergas	=	1,001
Ammoniakgas	=	0,5912
Cyanogen	=	1,8188

Zur Verwandlung der Volumen nach dem einen Maße in Volumen nach einem andern, dienen noch folgende Gleichungen:

1) Von gleichnamigen franzöſiſchen und engliſchen Kubikmaßen (d. h. Kubikfuß, Kubikzoll, Kubiklinie) iſt

1 franz. = 1,2105 engliſchen
1 engl. = 0,8261 franzöſiſchen.

Nach der neuen franzöſiſchen Maßbeſtimmung iſt

1 engl.	Kubikfuß	= 28,3157	Kubikdecimeter,
1 —	Kubikzoll	= 16,3865	Kubikcentimeter,
1 —	Kubiklinie	= 9,4832	Kub. Millimeter,
1 franz.	Kubikz.	= 19,837	Kubikcentimet.

und es ſind 100 Kubikcentimeter = 5,0412 franz. Kubikz.
= 6,1028 engl. Kubikz.

Der franzöſiſche Kubikmeter = 87112692.

	Pariſer Kubik-Linien
Der pariſer Kubikfuß	= 2985984
Der rheinländiſche	= 2693161
Der engliſche	= 2465278
Der pariſer Kubikfuß	= 34277,14 Grammen
Der rheinländiſche	= 30915,81 —
Der engliſche	= 28306,39 —

Ein franzöſiſcher Liter iſt ein Kubikdecimeter oder = 1000 Kubikcentimeter und ein demſelben gleiches Volumen Waſſer wiegt in der größten Dichtigkeit 1000 Grammen. Ein ſolcher Liter iſt = 50,41267 pariſer Duodecimalkubikzollen.

Ein ſolcher Liter atm. Luft wiegt bei O. T. und unter 28″ Luftdruck unter der Breite von 45° 1,2991 Grammen

Ein Liter kohlenſaures Gas	= 1,9741
— Stickgas	= 1,1259

Ein franzöſiſcher Duodecimalkubikzoll atm. Luft wiegt demnach 0,025778 Grammen.

Sofern man Röhren, Glocken u. ſ. w. am ſicherſten durch Abwägen mit Waſſer, Queckſilber graduirt, ſo mögen hier auch noch die Werthe von Gewichten des Waſſers und Queckſilbers in Theilen des rheinl. Duodecimalkubikzoll und in Kubikcentimetern ihren Platz finden.

1 Gran M.-G. Waſſer (von 10° R.)	= 0,00347
10 Gran	= 0,0347
1 Skrupel	= 0,0694
1 Quentchen	= 0,2082
1 Unze	= 1,6656
1 Skrupel Queckſilber (v. 10° R.)	= 0,00513

1	Quentchen Queckſilber	= 0,01539	
1	Unze Queckſilber	= 0,12312	
1	Gran Waſſer M. G.	= 0,0619	Kubikcent.
10	Gran Waſſer	= 0,619	Kubikcent.
1	Skrupel	= 1,238	—
1	Quentchen	= 3,714	—
1	Unze	= 29,712	—

Ein Pariſer Duodecimalkubikzoll iſt = 1,108728 rheinländiſchen oder brandenburgiſchen Duodecimalkubikzoll.

Ein rheinländiſcher oder brandenb. Duodecimalkubikzoll = 0,90109 Pariſer Duodecimalkubikzoll.

Ein engliſcher Kubikzoll iſt = 0,9162 rheinl. Duodecimalkubikzoll.

Ein rheinl. Duodecimalkubikzoll iſt = 1,091 engliſchen Kubikzoll.

Was die Reduction der verſchiedenen Gewichte auf einander betrifft, ſo finden ſich die dahin gehörigen Gleichungen ſchon im 1ſten Bande S. 364.

Literatur.

Das ſpecifiſche Gewicht der elaſtiſchen Flüſſigkeiten nach ſtöchiometriſchen Berechnungen. Vom Prof. Meinecke in Gilb. Annal. 54. S. 159.

Das ſpecifiſche Gewicht der elaſtiſchen Flüſſigkeiten in Beziehung auf die atmoſphäriſche Luft als Einheit. Nach den Hrn. Gay-Luſſac und Thomſon, ebendaſ. S. 186.

Ueber die Dichtigkeit der elaſtiſch-flüſſigen Körper im Verhältniß zu ihren ſtöchiometriſchen Werthen. Vom Prof. Meinecke, in Schw. XXII. 2. S. 137.

Ueber die Elaſticität und Dichtigkeit der Dämpfe. Von Meinecke, ebendaſ. S. 1.

Beſtimmung des abſoluten Gewichtes u. ſ. w. Von Dr. Friedr. Körner in Trommsd. N. J. VII. 1. 236.

434. Gasarten, welche in der Natur vorkommen, oder bei Analyſen von Mineralkörpern ſich darbieten. Karakteriſtiſche Eigenſchaften derſelben.

Die Gasarten, welche theils in der Natur vorkommen, theils bei Zerlegung der Körper aus dem Mineralreiche zur näheren Beſtimmung ihrer Qualität und Quantität ſich dem Analytiker darbieten können, ſind folgende: 1) Sauerſtoffgas, 2) Stickgas, 3) Waſſerſtoffgas, 4) Kohlenoxydgas, 5) kohlenſaures Gas, 6) Kohlenwaſſerſtoffgas, 7) Oel erzeugendes Gas, 8) ſchwefligſaures Gas, 9) Schwefelwaſſerſtoffgas, 10) Ammoniakgas. Sie karakteriſiren ſich durch nachfolgende Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe:

1) Sauerſtoffgas.

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, geruchlos und geſchmacklos;

2. hat weder ſaure noch alkaliſche Reaction;

3. 100 Maß luftleeres Waſſer verſchlucken bei 18° C. 6,5 Maß*), 100 Maß luftl. Alkohol von 0,840 ſpec. Gew. 16,25 Maß von dem Drucke, unter welchem das Gas ſteht, proportionaler Dichtigkeit.

4. wird vom Kalkwaſſer nicht mehr als vom gemeinen Waſſer verſchluckt;

*) In den Beſtimmungen der Menge der vom Waſſer verſchluckten Gasarten bin ich Th. von Sauſſure gefolgt, deſſen Angaben mir die größte Genauigkeit zu haben ſchienen; ſ. Beobachtungen über die Abſorption der Gasarten in Gilb. Ann. 47. S. 113.

5. unterhält das Verbrennen mit der größten Lebhaftigkeit;

6. ein Maß mit 2 Maß reinem Waſſerſtoffgas angezündet, verwandelt ſich gänzlich in Waſſer;

7. bildet mit Salpetergas rothe Dämpfe, die vom Waſſer verſchluckt werden;

8. wird von einer ſchwefelſauren Eiſenoxydulauflöſung, welche mit Salpetergas geſchwängert iſt, vollkommen verſchluckt;

9. Phosphor leuchtet nicht in demſelben bei mittlerer Temperatur, in demſelben erhitzt verbrennt er mit der lebhafteſten Flamme und verſchluckt daſſelbe gänzlich.

2) Stickgas.

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, geſchmacklos und geruchlos;

2. hat weder ſaure noch alkaliſche Reaction;

3. 100 Maß luftleeres Waſſer verſchlucken bei 18° C. 4,2 Maß, 100 Maß Alkohol von 0,840 eben ſo viel;

4. wird vom Kalkwaſſer nicht mehr als vom gemeinen Waſſer verſchluckt;

5. iſt unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, brennende Körper in daſſelbe eingetaucht erlöſchen ſogleich darin;

6. iſt nicht verbrennlich.

3) Waſſerſtoffgas.

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, faſt nicht ohne einen eigenthümlichen, etwas widrigen Geruch darzuſtellen *);

---

*) Trommsdorf behauptet in einer Anmerkung zu Thenard's Annal. Ch. S. 18., daß das auf gewöhnlichem Wege berei-

2. hat weder ſaure noch alkaliſche Reaction.

3. 100 Maß luftl. Waſſer verſchlucken bei 18° C. 4,6 Maß, 100 Alkohol von 0,840 verſchlucken 5,1.

4. wird vom Kalkwaſſer nicht mehr als vom gemeinen Waſſer verſchluckt;

5. iſt unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, brennende Körper in daſſelbe eingetaucht erlöſchen ſogleich;

6. entzündet ſich ſchon durch den kleinſten electriſchen Funken in Berührung mit atmoſphäriſcher Luft oder Sauerſtoffgas, und brennt mit blaß röthlich-gelber Flamme;

7. Ein Maß mit einem halben Maß Sauerſtoffgas gemengt detonirt beim Durchſchlagen des elektr. Funkens oder Annäherung eines brennenden Körpers (auch blos der lebhaft glühenden Kohle) mit lebhafter Flamme und heftigem Knall; das Gasgemenge verſchwindet gänzlich und verwandelt ſich in Waſſer.

4) Kohlenoxydgas.

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, geſchmacklos, von ſchwachem, eigenthümlichem Geruch;

2. hat weder ſaure noch alkaliſche Reaction;

---

tete, etwas riechende Waſſerſtoffgas durch Stehen über Kohlenpulver ſeinen Geruch verliere, und daß man durch Zerſetzung des Waſſers durch den elektriſchen Funken ganz reines geruchloſes Waſſerſtoffgas erhalte. Th. v. Sauſſure hat indeſſen durch ſehr feine Verſuche dargethan, daß auch das ſo bereitete Gas einen kleinen Hinterhalt an Kohle habe, woraus ſich ſein Geruch erklärt (Annales de Chim. 71. S. 272.) Auch ich habe nie ganz geruchloſes Waſſerſtoffgas, ſelbſt nicht auf galvaniſche Weiſe mit Platin und Zink darſtellen können.

3. 100 Maß luftl. Waſſer verſchlucken bei 18° C. 6,2 Maß, 100 Maß Alkohol von 0,840 verſchl. 14,5.

4. Kalkwaſſer verſchluckt nicht mehr davon als gewöhnliches Waſſer;

5. iſt unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, brennende Körper hineingetaucht erlöſchen ſogleich darin;

6. iſt ſelbſt brennbar, brennt mit blaſſer, blauer, leckender Flamme bei Berührung der atmoſphär. Luft, und giebt dabei als Produkt kohlenſ. Gas;

7. zwei Maß Kohlenoxydgas auf 1 Maß Sauerſtoffgas geben als Produkt des Verbrennens 2 Maß kohlenſaures Gas; es findet dabei keine merkliche Detonation ſtatt. Das Kohlenoxydgas muß wenigſtens $\frac{1}{5}$, das Sauerſtoffgas wenigſtens $\frac{1}{15}$ des Ganzen betragen, wenn die Entzündung noch erfolgen ſoll.

5) Kohlenſaures Gas.

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, hat einen ſtechenden Geruch, der dem des ſchwefligſauren Gaſes nahe kömmt, und im Waſſer aufgelöſt einen friſchen ſäuerlichen Geſchmack;

2. röthet ſchwach Lackmustinktur, die Röthe verſchwindet an der Luft;

3. 100 Maß luftleeres Waſſer verſchlucken bei 18° C. 106 Maß, 100 Alkohol von 0,840 v. 186 Maß;

4. Kalkwaſſer verſchluckt viel ſchneller als das bloße Waſſer das kohlenſaure Gas, und trübt ſich dabei durch den ausgeſchiedenen kohlenſauren Kalk. Zur Verſchluckung eines Kubikzolls kohlenſ. Gas ſind etwa 500 Gran Kalkwaſſer erforderlich. Dieſelbe Wirkung hat auch das Barytwaſſer, von welchem jedoch, wenn es vollkommen geſättigt iſt, nur etwa 20 Gran auf einen Kubikzoll erfordert werden;

5. iſt unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, und darin eingetauchte brennende Körper erlöſchen augenblicklich;

6. iſt völlig unverbrennlich.

6) Kohlenwaſſerſtoffgas (Sumpfluft).

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, von unangenehmem Geruch, geſchmacklos;

2. hat weder ſaure noch alkaliſche Reaction;

3. 100 Maß luftleer. Waſſer verſchlucken bei 18° C. 5,1 Maß Alkohol von 0,840 v. 7,0 Maß.

4. Kalkwaſſer verſchluckt nicht mehr davon als gewöhnliches Waſſer;

5. iſt unfähig, das Brennen zu unterhalten;

6. iſt ſelbſt brennbar und brennt an der Luft mit gelber, jedoch nicht ſehr dichter Flamme, unter Erzeugung von Waſſerdunſt und kohlenſaurem Gas;

7. 1 Maß detonirt mit zwei Maß Sauerſtoffgas unter lebhafter Flamme und mit Knall, es erzeugt ſich Waſſerdunſt, und es bleibt ein Maß kohlenſaures Gas zurück. Das Kohlenwaſſerſtoffgas darf nicht weniger als $\frac{1}{7}$ des Ganzen betragen, wenn noch Verpuffung erfolgen ſoll;

8. läßt man es nur mit einem Maß Sauerſtoffgas verpuffen, ſo wandelt ſich alles ohne Veränderung des Volumens in Kohlenoxydgas und Waſſerſtoffgas zu gleichen Theilen dem Volumen nach um.

7) Oel erzeugendes Gas.

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, von einem ſtarken, unangenehmen, den Kopf einnehmenden Geruch;

2. reagirt weder ſauer, noch alkaliſch;

3. 100 Maß luftl. Waſſer verſchlucken bei 18° C. 15,5 Maß Alkohol von 0,840 v. 127 Maß.

4. Kalkwaſſer wirkt nicht anders darauf als gemeines Waſſer;

5. iſt unfähig, das Verbrennen zu unterhalten;

6. iſt brennbar und brennt in Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft mit einer dicken, weißen, hellen Flamme unter Erzeugung von Waſſerdunſt und kohlenſaurem Gas;

7. mit Sauerſtoffgas gemengt verbrennt es mit der lebhafteſten Flamme und mit heftiger Detonation, welche ſelbſt ſtarke Gefäße zerſprengt. 1 Maß verzehrt beim Verbrennen gänzlich 3 Maß Sauerſtoffgas, und der Rückſtand iſt Waſſerdunſt und 2 Maß kohlenſaures Gas;

8. verdichtet ſich mit oxydirtſalzſaurem Gas (Chlorgas), gleiche Volumina zuſammen gebracht, auch bei gewöhnlicher Temperatur langſam allmählig zu einem klaren farbloſen Oel, das im Waſſer unterſinkt.

8) Schwefligſaures Gas.

1. Vollkommen durchſichtiges, farbloſes Gas, von ſtechendem, erſtickendem Geruch (nach brennendem Schwefel) und einem eigenthümlichen, ſauren, trocknenden Schwefelgeſchmack, vozüglich hinten im Halſe;

2. röthet die Lackmustinktur, entfärbt die meiſten blauen und rothen Pflanzenpigmente;

3. 100 Maß luftleeres Waſſer verſchlucken bei 18° C. 4378 Maß, Alkohol von 0,840 v. 11577 Maß;

4. Kalkwaſſer wird beim Verſchlucken deſſelben getrübt, indem ſich ſchwefligſaurer Kalk ausſcheidet;

5. braunes Bleiſuperoxyd verſchluckt es;

6. iſt unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, und brennende Körper in daſſelbe eingetaucht erlöſchen augenblicklich;

7. iſt nicht brennbar;

8. wird von einer concentrirten Auflöſung von Borax begierig verſchluckt*).

9) Schwefelwaſſerſtoffgas (hydrothionſaures Gas).

1. Vollkommen durchſichtig, farblos, von einem Geruch nach faulen Eiern, und einem faden ſüßlichen Geſchmack;

2. röthet Lackmus;

3. 100 Maß luftleeres Waſſer verſchlucken bei 18° C. 253 Maß, Alkohol von 0,840 von 606;

4. Kalkwaſſer, ſo wie Barytwaſſer verſchlucken es, ohne davon getrübt zu werden;

5. iſt unfähig, das Brennen zu unterhalten, und brennende Körper in daſſelbe eingetaucht erlöſchen;

6. es iſt brennbar, ſchon durch Annäherung ſchwach rothglühender Körper beim Zutritte der atm. Luft zu entzünden, und brennt mit blauer Flamme unter Bildung von Waſſerdunſt und ſchwefliger Säure und Abſatz von Schwefel;

---

*) Cluzel in Gilb. Ann. XIII. 427. Unverträglich damit iſt die Behauptung Thenard's (Anl. z. chem. Analyſe S. 37.), daß das ſalzſaure Gas das einzige Gas ſey, welches der Borax verſchlucken kann; aus eigenen Verſuchen kann ich über dieſen Widerſpruch nicht entſcheiden, oder ſollte hier (wie mir faſt wahrſcheinlich iſt, vergl. S. 50.) vielmehr ein Druckfehler zum Grunde liegen?

7. 1 Maß hydrothionſ. Gas mit $\frac{1}{2}$ Maß Sauerſtoffgas gemengt, verbrennt gänzlich unter Verpuffung zu Waſſer und Schwefel, mit $1\frac{1}{2}$ Maß Sauerſtoffgas gänzlich zu Waſſer und einem Maß ſchwefligſaures Gas;

8. 1 Maß ſchwefligſaures Gas mit 2 Maß hydrothionſaurem Gas gemengt verdichtet ſich zu einer gelben Subſtanz.

10) Ammoniakgas.

1. Vollkommen durchſichtig, farblos; von ſehr ſtechendem, reizendem Geruch und einem ſcharfen alkaliſchen Geſchmack;

2. hat die auffallendſte alkaliſche Reaction auf Pflanzenpigmente;

3. 100 Maß Waſſer abſorbiren bei + 10° C. und 29″ engl. Luftdruck 67000 Maß Ammoniakgas;

4. Kalkwaſſer wird nicht dadurch getrübt und verſchluckt weniger davon als deſtill. Waſſer; geſchmolzene ſalzſ. Kalkerde und kryſtalliſirte Boraxſäure verſchlucken daſſelbe, ohne auf andere etwa damit gemengte Gasarten, mit Ausnahme des kieſelhaltigen flußſauren Gaſes, zu wirken.

5. iſt unfähig, das Brennen zu unterhalten;

6. es iſt in einem geringen Grade brennbar, es vergrößert mit atmoſphäriſcher Luft gemiſcht die Flamme eines flammenden Körpers, ohne die Entzündung weiter fortzupflanzen;

7. ein Gemenge von 2 Maß Ammoniakgas und wenigſtens 1, höchſtens 6 Maß Sauerſtoffgas iſt fähig, durch den elektriſchen Funken zu verpuffen; iſt Sauer-

ſtoff überſchüſſig, ſo erzeugt ſich Stickgas, Waſſer und ſalpeterſ. Ammoniak in Geſtalt eines Nebels, — wenn das Ammoniakgas vorwaltet, Stickgas, Waſſerſtoffgas und Waſſer;

8. läßt man elektriſche Funken fortgeſetzt durch Ammoniakgas ſchlagen, ſo verdoppelt es ſeinen Umfang, und verwandelt ſich in ein Gemenge aus 3 Maßen Waſſerſtoffgas und 1 Maß Stickgas.

435. Zerlegung von Gasgemengen.

Eine in der analytiſchen Chemie ſehr oft vorkommende Aufgabe iſt die Zerlegung von Gasgemengen. In dieſen Gasgemengen iſt das Verhältniß der Gemengtheile gewöhnlich ganz zufällig, und die Proportionenlehre hier gar nicht anwendbar, wie auch ſchon aus dem Begriffe eines Gemenges hervorgeht. Man überzeugt ſich auch dadurch, daß man mit einem bloßen Gemenge zu thun habe, wenn man ſchon durch die ſchwache Verwandtſchaft der bloßen Löſungsmittel die einzelnen Gaſe von einander trennen kann. Die Aufgabe würde ſehr weitſchichtig ſeyn, wenn man auf alle mögliche Gemenge dieſer Art, die in den vielerlei Verſuchen der Laboratorien vorkommen können, Rückſicht nehmen wollte; ich beſchränke mich vielmehr auf diejenigen, die am häufigſten ſich darbieten, und wegen ihrer Beziehungen das größte Intereſſe einflößen, da die Verfahrungsarten und Regeln, welche bei dieſer Gelegenheit abgehandelt werden ſollen, der Hauptſache nach auch bei Zerlegung aller übrigen Gasgemenge ihre Anwendung finden, und ſich jeder nur einigermaßen unterrichtete Chemiker bei Anwendung der hier gegebenen Karaktere leicht wird helfen können.

436. Atmoſphäriſche Luft. Beſtimmung ihres Sauerſtoffgehalts. Verſchiedene Verfahrungsarten. Vorzüge des Schwefelkali- oder Schwefelkalk-Eudiometers vor dem Volta'ſchen Waſſerſtoffgaseudiometer.

Kein Gasgemenge hat, was ſeine Zerlegung und insbeſondere die Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts betrifft, die Chemiker mehr beſchäftigt als die atmoſphäriſche Luft. Unter dem Namen der Eudiometrie hat dieſer Theil der Analyſe ſich zu einer ganz eigenen Lehre entwickelt. Die Geſchichte dieſer Eudiometrie iſt aber zugleich die Geſchichte der mannichfaltigſten Irrthümer, die nur ſtufenweiſe berichtigt und gehoben werden konnten. Um den Sauerſtoffgehalt der atmoſphäriſchen Luft (bei der wir einen Augenblick von ihrem Waſſerdunſt und kleinem Rückhalt an kohlenſ. Gas abſtrahiren) und damit ihre Zuſammenſetzung, da das übrige als Stickgas angenommen werden kann, zu beſtimmen, dienen die Eudiometer oder Oxymeter, deren Weſentliches darin beſteht, daß man irgend ein gegebenes Volumen von atmoſphäriſcher Luft, das man wenigſtens in hundert Theile mit Genauigkeit muß unterabtheilen können, mit einer Subſtanz in Wechſelwirkung bringt, welche bloß den Sauerſtoff und zwar dieſen vollſtändig aus ſeinem gasförmigen Zuſtande in einen andern verſetzt, ohne auf das Stickgas als den andern Gemengtheil einzuwirken, worauf man den Abgang an Sauerſtoffgas in Hunderttheilen des urſprünglichen Volumens beſtimmt. Dazu ſind nun vorzüglich folgende Verfahrungsarten in Vorſchlag gebracht worden, welche jedoch von ſehr ungleichem Werthe ſind:

1) Das Salpetergaseudiometer, von Prieſtley zuerſt angegeben, nach Fontana, der es zu-

erſt genauer beſchrieb und gebrauchte, auch wohl das Fontana'ſche genannt. Nach ſeiner früheren Einrichtung beſtand es aus einer langen ſo viel möglich calibrirten Glasröhre von etwa $\frac{1}{4}$″ Par. im Durchmeſſer, deren Haupteintheilung ſich auf ein Probe-Maß bezog, das erſt mit der zu unterſuchenden Luft gefüllt und dann in die längere Röhre übergeleitet wurde, in welcher es mit Bequemlichkeit in der engern und längern Röhre, die etwa 5 ſolche Maße faßte, durch eine an der Röhre verſchiebbare Skale in hundert Theile getheilt werden konnte. Man füllte dann das kleinere Maß mit der zu unterſuchenden atmoſphäriſchen Luft über der pnevmatiſchen Wanne, transvaſirte es in die lange Röhre, und ließ ein gleiches Maß Salpetergas hinzu, ſo daß alſo im Ganzen 2 Maß = 200 Theilen (durch jene Skale beſtimmbar) zuſammengebracht wurden. Man ſchüttelte dann, ſobald das Salpetergas hinzugetreten war, das Gemenge eine Minute mit dem übrigen Waſſer in der Röhre, die zu dieſem Zweck in der Wanne (oder auch in einem dazu eigends eingerichteten meſſingenen Cylinder) untergetaucht wurde, und beſtimmte dann nach der hiebei eingetretenen Luftverminderung die Güte der atmoſphäriſchen Luft oder ihren Sauerſtoffgehalt. Da ſpätere Unterſuchungen mit genauern Eudiometern gezeigt hatten, daß die Ausſagen dieſes Salpetergaseudiometers ſich durchaus nicht gleich waren, vielmehr bei demſelben Sauerſtoffgehalte bald eine größere, bald eine kleinere Luftverminderung ſich zeigte, ſo ſuchten beſonders Humboldt *) und Gay-Luſſac **) die Bedingungen auszumitteln, unter wel-

*) Verſuch einer Zerlegung des Luftkreiſes; vgl. auch Scherer 1. 263 und 2. 88 und 146.

**) Gehl. J. d. Ch. und Ph. 9. 455 und Gilb. 36. S. 37.

chen dieſes Eudiometer eine ſich immer gleiche Sprache führe, und das Verhältniß feſtzuſetzen, nach welchem aus der Luftabſorption die Menge des Sauerſtoffgaſes beſtimmt werden könne. Da ſich jedoch 200 Maß Salpetergas mit wenigſtens 50 und mit höchſtens 150 Maß Sauerſtoffgas vereinigen können, um bald mehr unterſalpetrige, bald mehr ſalpetrige, bald mehr Salpeter-Säure zu bilden, je nach dem Verhältniß der beiden Gasarten, je nach dem mehr oder weniger ſchnellen Uebertreten der einen Gasart in die andere, je nach der Oberfläche des Waſſers, dem Schütteln oder Nichtſchütteln des Gemenges, je nachdem die zu unterſuchende Luft oder das Salpetergas zuerſt in die Röhre gebracht werden u. ſ. w., ſo bleibt dieſes Inſtrument ohngeachtet der Verbeſſerungsvorſchläge jener oben genannten und anderer Chemiker immer das unſicherſte. Auch iſt eben daher zwiſchen den Angaben, wie viel von dem verſchwundenen Luftraume auf Rechnung des Sauerſtoffgaſes zu bringen ſey, eine ſehr große Abweichung (je nachdem nehmlich die beſondern Umſtände des Verſuchs mehr die Bildung der unterſalpetrigen, ſalpetrigen oder Salpeter-Säure beſtimmten, wobei ich jedoch bemerken muß, daß die ſalpetrige Säure die nie fehlende Durchgangsſtufe zur Bildung der letztern iſt, da die rothen Dämpfe nie fehlen (der verſchiedenen Chemiker, deren äußerſte Gränzen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{3}$ (oder gar nach Dalton $\frac{1000}{2714}$ ſind. Gay-Luſſac glaubte zwar dieſer Unſicherheit dadurch abzuhelfen, daß er die Vermiſchung in einem etwas weiten Gefäß und die Anwendung von überſchüſſigem Salpetergas, ſo daß ein Theil unverſchluckt bleibe, vorſchreibt, in welchem Falle ſeiner Angabe nach ſich das Sauerſtoffgas und Salpetergas in dem conſtanten Verhältniſſe, um ſalpetrige Säure zu bilden, nehmlich von 100 zu 300,

verbinden werden, und folglich die Menge des Sauerſtoffgaſes $\frac{1}{4}$ der ganzen Luftverminderung betrage. Allein dieſer Erfolg iſt doch nicht ganz conſtant. Auch wird in der genauen Beſtimmung dadurch eine Unſicherheit veranlaßt, daß wenn man das rückſtändige Gas aus dem weitern Gefäße nunmehr in eine lange graduirte Glasröhre übergehen läßt, um die Luftverminderung in kleineren (Hundert= oder Tauſendtheilen des einfachen Volumens) Theilen des Ganzen beſtimmen zu können, ein Theil des überſchüſſigen Salpetergaſes beim Durchſtreichen durch das Waſſer verſchluckt wird, und die Luftverminderung größer ausfällt. Bereitet man ſich ſein Salpetergas mit aller Vorſicht, nehmlich aus dünnem Kupferdrath, mit reiner verdünnter Salpeterſäure (aus einem Theile concentrirter S. mit 4 bis 5 Th. Waſſer verdünnt, nach Baumés Aräometer von 17 bis 21 Graden), und wendet man ſtets daſſelbe Verfahren, dieſelben Werkzeuge u. ſ. w. an, ſo kann das Salpetergaseudiometer immerhin mit Nutzen gebraucht werden, um wenigſtens vergleichungsweiſe die etwaigen Veränderungen der atmoſphär. Luft an Sauerſtoffgehalt auszumitteln, und es gewährt den Vortheil, daß auch ſchon kleine Zunahmen oder Abnahmen merklicher dadurch werden, als durch alle übrigen Eudiometer, weil die Luftverminderung bei überſchüſſig angewandtem Salpetergas reichlich 4mal ſo viel beträgt, als das Sauerſtoffgas, das dadurch angezeigt wird *).

2) Phosphoreudiometer.

*) Bei meinem Fontana'ſchen Eudiometer, bei welchem die Röhre etwas über $\frac{1}{4}$ Zoll weit iſt, erhalte ich gewöhnlich bei Vermiſchung von 100 M. atm. Luft mit 100 M. Salpetergas, das ich hinzulaſſe, eine Verminderung von 81 bis 82 M.

a) Durch langſames Verbrennen des Phosphors, indem man eine kleine Stange Phosphor auf einen Glasſtab befeſtigt in die Luft bringt, wo gewöhnlich ſchon nach 24 Stunden das Leuchten aufhört, und der Sauerſtoff verſchluckt iſt. Nach Berthollet ſoll hiebei das zurückgebliebene Stickgas dnrch den Phosphordunſt um $\frac{1}{40}$ ſeines Vol. ausgedehnt ſeyn, und folglich dieſes noch abgezogen werden, um den wahren Gehalt an Sauerſtoffgas zu erfahren. Dieſe Beſtimmung kann jedoch nicht für alle Temperaturen gleichmäßig gelten — auch möchte ich bezweifeln, daß der Phosphor wirklich die letzten Antheile Sauerſtoff verſchluckt, vollends wenn er ſich allmählig mit phosphoriger Säure überzieht. Auch glaubt Sauſſure, daß eine Unrichtigkeit dadurch herbeigeführt werden könne, daß die phosphorige Säure, die ſich in weißen Nebeln großentheils in das Sperrwaſſer niederſenkt, dieſes zerſetze, und Waſſerſtoffgas frei mache.

b) Durch ſchnelles Verbrennen — Am beſten bedient man ſich dazu einer etwa $\frac{1}{2}$ bis höchſtens einen Zoll weiten Glasröhre, in welcher man die zu unterſuchende Luft über Queckſilber auffängt, ein kleines Stückchen Phosphor durch das Queckſilber in die Höhe ſteigen läßt, und daſſelbe entweder durch Annäherung einer glühenden Kohle von außen zunächſt an der Stelle, wo ſich der Phosphor befindet, oder durch Berührung mit einem glühenden, zum Hineinbringen gehörig gebogenen Eiſendrathe, welchen man durch das Queckſilber aufwärts führt, zur Entzündung bringt. Selbſt wenn die zu unterſuchende Luft Sauerſtoffgas iſt, hält die Glasröhre die Hitze aus, ohne zu ſpringen. Biſchoff bedient ſich dazu der abgebrochenen Hälſe von kleineren Retorten, die er an dem einen Ende zuſchmelzt, an

dem andern offenen Ende mit einem hölzernen Ringe verſehen läßt, der ihnen zugleich zum Fuße dient.

3) Das Waſſerſtoffgas- oder Volta'ſche Eudiometer. Es iſt vorzüglich durch die ſchönen Verſuche Humboldts und Gay-Luſſacs damit *) in häufigen Gebrauch gekommen. Man ſetzt zu der atmoſphäriſchen Luft ein Maß Waſſerſtoffgas, das man aus dem reinſten Eiſen, oder noch beſſer aus Zink (deſtillirter Zink hat nach Sauſſure keine Vorzüge vor dem ungereinigten) vermittelſt mit dem 6fachen Gewichte Waſſer verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure entwickelt hat, und detonirt das Gemenge in einem paſſenden Glasgefäße von hinlänglich ſtarken Glaswänden vermittelſt des elektriſchen Funkens. Der Apparat muß zugleich ſo eingetheilt ſeyn, daß man die Luftverminderung noch in Hunderttheilen des Maßes atm. Luft (oder eines ſonſtigen Gasgemenges, deſſen Sauerſtoffgehalt man beſtimmen will) beſtimmen kann. Gewöhnlich bedient man ſich dazu einer engen eingetheilten Glasröhre, welche man mit Waſſer gefüllt auf das Hauptgefäß, in welchem die Detonation geſchehen iſt, aufſchraubt, wo dann bei Oeffnung des zwiſchen beiden Glasgefäßen befindlichen Hahns die Luft aus letzterem in das erſtere überſteigt, während das Waſſer abfließt **). Indeſſen finden hier

*) N. Allg. J. d. Ch. 5. 45. und Gilb. Annal. 20. 38.

**) G. Biſchoff giebt zur Verfertigung der Detonations-Röhren, welche ſowohl zu dieſem als zu ſo vielen andern Gaszerlegungsverſuchen (namentlich aller brennbaren Gasarten) durch Verpuffung ſo oft gebraucht werden, folgendes Verfahren an: Eine 20″ lange und 0,4 bis 0,5 Zoll im Durchmeſſer haltende Glasröhre von ſtarkem Glaſe wird an dem einen Ende in eine feine Spitze ausgezogen, dieſelbe nahe an der Röhre abgebrochen, ein etwa 1 Zoll langer Platindrath in die Oeffnung gebracht, und luftdicht eingeſchmolzen. Hierauf wird die Röhre ohngefähr 1½ Zoll

mehrere Quellen des Irrthums ſtatt, auf welche Biot*), vorzüglich aber Th. von Sauſſure aufmerkſam gemacht hat**).

lang von dem zugeſchmolzenen Ende abwärts in die Flamme gehalten, während man zur Seite der Lampe ſich befindet, und in das offene Ende hineinbläſt, ſobald das Glas weich zu werden anfängt. Dieſe Stelle erhebt ſich dadurch immer mehr, und bekömmt endlich eine runde Oeffnung. Bläſt man in dem Augenblicke des Berſtens nicht zu ſtark, und preßt man die Luft nur allmählig, ſo kann man ein Loch an einer nur ſehr kleinen Oeffnung in dem Rohre hineinblaſen. Eine ſolche Oeffnung kann man faſt noch leichter erhalten, wenn man die Röhre auch am andern Ende zuſchmelzt, oder nur luftdicht verſchließt, und die Spitze der Flamme auf die Stelle ſpielen läßt, wo die Oeffnung gemacht werden ſoll; in dieſem Falle verrichtet nämlich die eingeſchloſſene, durch die Erwärmung ausgedehnte Luft den Dienſt des Hineinblaſens. In dieſe auf ſolche Weiſe gemachte Oeffnung wird nun ein zweiter unter einem ſtumpfen Winkel gebogener Platindrath eingeſchmolzen, welches ſehr leicht von Statten geht, wenn man von der beim zugeſchmolzenen Ende ausgezogenen und abgebrochenen Glasſpitze ſo viel abſchmelzen und auf die Oeffnung und den darin befindlichen Platindrath tropfen läßt, bis derſelbe luftdicht eingeſchloſſen iſt. Um das beim Erkalten an der Luft faſt jedesmal eintretende Springen der Glasröhre wegen des dann zu ſchnellen Abkohlens der Dräthe zu verhindern, muß man die fertige noch glühende Detonations-Röhre, ſo weit als die Dräthe eingeſchmolzen worden, in faſt bis zum Glühen erhitzte Aſche, aber die ganzen Röhren in einen ſtark geheitzten Stubenofen bringen, und damit zugleich allmählig erkalten laſſen. Für den Funken eines Elektrophors dürfen die Spitzen kaum ½ Linie, für den einer Maſchine und noch beſſer einer geladenen Flaſche können ſie ½ — 1‴ von einander entfernt ſeyn. Den Funken leitet man am beſten durch Hülfe eines kleinen auf das obere Ende, deſſen Platindrath abgekneipt worden iſt, aufgeſetzten Fingerhutes zu (Schw. XI. S. 362 fg.).

*) Gilb. Annalen XXVIII. 422.

**) In einer vortrefflichen Abhandlung, welche wohl verdient hätte, ins Deutſche überſetzt zu werden, in Ann. de Chim. 71. 254.

1. Geſchieht die Detonation bei verſchloſſenem Hahn, was durchaus nothwendig iſt, weil ſonſt in Folge der ſtarken Ausdehnung im Augenblicke der Exploſion mit dem Waſſer ein Theil des Gaſes aus der untern Oeffnung herausgetrieben werden könnte, ſo wird in Folge des wegen der Luftverminderung viel geringern Drucks, welchen die rückſtändige Luft nach dem Abkühlen nun ausübt, ein Theil des natürlichen Gasgehaltes des Sperrungswaſſers entweichen, und man ſieht dieſes Gas in unzähligen Bläschen ſich entwickeln. Dieſe letztere Quelle von Unrichtigkeit hat Gay-Luſſac durch eine zweckmäßige Verbeſſerung des Verpuffungsinſtruments *) abzuſchneiden geſucht, indem er ſtatt eines Hahnes unten eine Klappe anbrachte, welche im Augenblicke der Exploſion feſt angedrückt wird und allen Ausgang verſchließt, und ſo wie die Abkühlung eintritt, dem Sperrwaſſer von der Wanne aus den Zutritt verſtattet, wodurch es verhindert wird, daß je ein Zeitpunkt eintritt, in welchem die Luft über dem Waſſer im Detonations-Gefäße einen geringeren Druck ausübt. Daß übrigens durch die Zuſammendrückung des Waſſers im Augenblicke der Exploſion ein Theil ſeines Gasgehaltes ausgetrieben werde, wie Th. v. Sauſſure meint, iſt nicht anzunehmen. 2. Ein noch größerer Irrthum rührt aber davon her, daß, wie ſchon frühere Verſuche gelehrt, Sauſſures neuere aber in ein noch helleres Licht geſtellt haben, die Luft-Verminderung nicht bloß vom Zuſammentreten des Sauerſtoffs mit dem Waſſerſtoff in dem beſtimmten Verhältniſſe von 1 : 2 dem Volumen nach zu Waſſer, ſondern auch von der Verbindung des Stickſtoffs theils mit dem Sauerſtoff zu Salpeter-

*) Schw. XIX. S. 187.

ſäure, theils mit dem Waſſerſtoff zu Ammoniak abhängt. Iſt bei ſolchen Verbrennungsverſuchen überſchüſſiges Sauerſtoffgas gegen das Waſſerſtoffgas vorhanden, ſo erzeugt ſich bloß Salpeterſäure; iſt überſchüſſiges Waſſerſtoffgas, wie das immer der Fall ſeyn muß, wenn man den Sauerſtoffgehalt beſtimmen will, ſo erzeugt ſich neben der Salpeterſäure zugleich Ammoniak, und in dem Sperrwaſſer findet man wirkliches ſalpeterſ. Ammoniak. Bei Unterſuchung der atmoſph. Luft und aller Gasgemenge, welche Stickgas neben dem Sauerſtoffgas enthalten, wird dieſe Quelle des Irrthums nie fehlen, und man wird eine größere Luftverminderung erhalten, als von dem bloßen Sauerſtoffgas abhängt, und die Menge deſſelben folglich zu groß angeben. 3. Eine dritte Quelle des Irrthums liegt endlich in der Beſchaffenheit des angewandten Waſſerſtoffgaſes. Durch welches Verfahren man auch daſſelbe bereite, es enthält nach Sauſſure ſtets einen kleinen Antheil Kohle beigemiſcht. Aus dem Zinne durch verdünnte Salzſäure entwickelt gaben 1000 Theile Waſſerſtoffgas beim völligen Verbrennen mit Sauerſtoffgas 9 Th. kohlenſ. Gas, aus dem reinſten Eiſen durch Schwefelſäure entwickelt $4\frac{1}{2}$ Theile, aus dem Zink 3 Theile, aus dem Ammoniak durch Elektriſirung dargeſtellt gar 10 Theile, und ſelbſt aus dem Waſſer durch den Völta'ſchen Strom entwickelt 3 Theile *); dadurch wird nun freilich der obige Irrthum wieder einigermaßen ausgeglichen, da bei Ver-

*) Trommsdorf räth, um ſich ganz reines Waſſerſtoffgas zu bereiten, einen Platintiegel umgekehrt mit der Oeffnung nach unten unter Salzſäure zu bringen, ſo daß ſein innerer Raum ganz damit angefüllt wird, und ihn mit einer Zinkſtange zu berühren, wo ſich dann durch dieſe ſehr wirkſame einfache galvaniſche Kette das reinſte nicht

brennung eines Maßes gekohlten Waſſerſtoffgaſes zwei Maß Sauerſtoffgas aufgehen, folglich in Rückſicht auf die von dieſem Gaſe abhängige Verminderung $\frac{2}{3}$ auf Rechnung des Sauerſtoffgaſes geſchrieben werden ſollten, da nur $\frac{1}{3}$ für daſſelbe in Anſchlag gebracht wird. G. Biſchoff, der die auf verſchiedenen Wegen erhaltenen Waſſerſtoffgasarten unterſuchte, erhielt zwar nicht ganz mit denen von Sauſſure übereinſtimmende Reſultate, aber doch das allgemeine Ergebniß, daß keines vollkommen rein ſey. Er fand ſie in Abſicht auf ihre Reinheit, wenn dieſe nämlich nach der Größe des Sauerſtoff-Verbrauchs geſchätzt wird, in nachſtehender Ordnung auf einander folgen, wo das erſte das reinſte iſt: 1) entwickelt aus Kalilauge durch Zink-Amalgam; 2) aus Salzſäure durch Zink oder Eiſen über Queckſilber; 3) auf galvaniſchem Wege durch eine Zink-Platinkette; 4) aus verdünnter Schwefelſäure durch Zink ohne Sperrung mit Queckſilber; 5) an den Polen einer aus Kochſalzlöſung aufgebaueten Volta'ſchen Säule von 200 dreizölligen Plattenpaaren. Indeſſen fand er nur in dem durch Auflöſen des Roh-Eiſens in Salzſäure erhaltenen Waſſerſtoffgas Kohlenſtoff, jene andern Gasarten dagegen mit atmoſphäriſcher Luft verunreinigt. ſ. Chemiſche Unterſuchung des auf verſchiedenen Wegen dargeſtellten Waſſerſtoffgaſes u. ſ. w. von Guſtav Biſchoff in Kaſtners Archiv I. S. 179. 4. Das Waſſerſtoffgas bei ſeinem Durchgange durch das Waſſer der Wanne nimmt ferner veränderliche Quantitäten von

---

vom Zink u. ſ. w. verunreinigte Gas unter dem Platintiegel anſammeln werde. Biſchoff erhielt auf dieſe Art in ohngefähr einer Stunde zwei Unzen Maß Waſſerſtoffgas, das zu dem reinſten gehört, und nur von dem über Queckſilber aus Salzſäure durch Zink gewonnenen übertroffen wird. Kaſtners Archiv. 1824. I. Bd. S. 179.

Sauerſtoffgas und Stickgas auf, wovon das erſtere mit zum Verbrennen beiträgt und dem Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre mit Unrecht dann mit zugerechnet wird. Wenn früher ein Grund gegen die Anwendung dieſer Methode auch von der Umſtändlichkeit, veranlaßt durch die Nothwendigkeit des elektriſchen Verſuchs (wozu die kleinern engliſchen Patent-Maſchinen mit der Ladungsflaſche, die zugleich als erſter Leiter dient, und mit einem Laneſchen Auslade-Elektrometer verſehen iſt, unſtreitig die bequemſten, bloße Elektrophore aber nur ſelten hinreichend ſind), und von der nicht gänzlichen Gefahrloſigkeit hergenommen werden konnte, ſo ſcheint derſelbe nun füglich durch die ſchöne Entdeckung Döbereiners, daß ein Stückchen Platinſchwamm, das in das Gemenge der beiden Gasarten hineingebracht wird, gleichfalls die Verbindung derſelben zu Waſſer beſtimmt, weggeräumt zu ſeyn. Döbereiner hat mehrere Apparate angegeben, um dadurch die Zerlegung ganz gefahrlos zu machen, indem er aus einer größeren Glocke, in welcher ſich das Gemenge der zu unterſuchenden atm. Luft und des Waſſerſtoffgaſes befindet, in eine vorher ausgepumpte kleinere Phiole, in welcher der Platinſchwamm in Form einer kleinen Kugel (aus Thon und Platinſalmiak, die zuſammengeglüht worden ſind, bereitet) hängt, nach Oeffnung eines Communicationshahns übergehen läßt. Er behauptet ferner, daß der Platinſchwamm, ſelbſt wenn er mit Alkohol oder ſogar Waſſer befeuchtet ſey, die Verbindung beider Gasarten, wenn gleich langſamer, zu Waſſer beſtimme. Es ſoll auch der letzte kleinſte Antheil Sauerſtoff dadurch zum Verbrennen mit dem Waſſerſtoff beſtimmt werden. Ich geſtehe indeſſen, daß in einigen Verſuchen, in welchen ich den Platinſchwamm durch Queckſilber in das Gasgemenge aufſteigen ließ, die Verbindung nicht vor ſich

gehen wollte. Vgl. übrigens Döbereiner zur pnevmatiſchen Chemie 4r. Thl. S. 65. und in Schw. J. N. R. XII. 60.

4) Das Schwefelkali oder Schwefelkalk-Eudiometer. Aus den eben ausgeführten Gründen gebe ich dieſem nach der verbeſſerten Anweiſung von De Marty *), Hope **), den Vorzug, welchen ihm auch Th. v. Sauſſure einräumt. Die Hauptſache hiebei iſt, daß man ſich eine ſo viel möglich geſättigte Auflöſung von Schwefelkali oder Schwefelkalk, welcher letztere den Vorzug wegen größerer Wohlfeilheit verdient, in der Wärme bereite, an der Luft erkalten laſſe, und ſie nöthigenfalls etwas damit ſchüttle, damit ſie ſich vor der Anwendung mit Stickgas ſättige, und nun eine Flaſche damit fülle, in deren Hals eine cylindriſche Röhre von etwa 8 Zoll Länge gut eingeſchliffen paßt. In dieſer Röhre, deren Raum in Hunderttheile durch eine Skale eingetheilt iſt, befindet ſich die zu unterſuchende Luft. Die Flaſche mit der Schwefelkalkauflöſung braucht nicht mehr als höchſtens 4 Raumtheile gegen einen Raumtheil der zu unterſuchenden Luft Inhalt zu haben. Damit die Verdünnung der Luft der Abſorption des Sauerſtoffgaſes nicht im Wege ſteht, iſt es gut, das Gefäß unten an der Seite mit einer Tubulatur verſehen zu haben, deren Stöpſel man von Zeit zu Zeit unter dem Waſſer öffnet, damit die Flüſſigkeit in die obere Röhre aufſteigen könne, wodurch die Luft immer wieder auf ihre vorige Dichtigkeit zurückkömmt. Ein fortdaurendes Schütteln von 5 Minuten iſt zur Beendigung des Verſuchs vollkommen hinreichend. Sauſſure läßt die Luft 5 Tage ruhig in

---

*) Gilb. Annalen XIX. S. 389. vgl. Biot XXVIII. 422.

**) ebendaſ. XIX. 385.

Berührung mit der Auflöſung der Schwefelleber ſtehen, eine, wie mir ſcheint, ganz unnöthig lange Zeit, und die auch mühſame Correctionen wegen des inzwiſchen veränderten Barometerſtandes und der abgeänderten Temperatur nöthig macht, wenn man nicht einen Vergleichungs-Manometer nach Davy (ſ. oben) zur Hand hat.

5) Davy's Eudiometer. Dieſer vortreffliche Chemiker hat eine mit Salpetergas geſchwängerte Eiſenvitriolauflöſung zur Verſchluckung des Sauerſtoffgaſes vorgeſchlagen. Um dieſe Auflöſung, ſo wie bei Zerlegung anderer Gasgemenge andere Flüſſigkeiten bequem mit dem zu unterſuchenden Gaſe in vielfache Berührung zu bringen, hat Will. Pepys *) eine Flaſche von elaſtiſchem Harze in Vorſchlag gebracht, welche mit der Auflöſung gefüllt wird, und in deren Hals ſich ein Stück einer Glasröhre befindet, in welches das untere abgeſchliffene Ende der eingetheilten Röhre, in welcher das zu zerlegende Gasgemenge ſich befindet, genau paßt. Durch Zuſammendrücken der Flaſche von elaſt. Harze kann die Flüſſigkeit in die Glasröhre übergetrieben und durch Verdichtung des Gaſes die Berührung inniger gemacht, auch ſonſt durch Hin- und Herbewegen und Umkehren das Gas durch die Flüſſigkeit durchgeleitet werden. Das von Davy vorgeſchlagene eudiom. Mittel hat nur die große Unbequemlichkeit, daß gegen das Ende des Verſuchs aus der Eiſenauflöſung Salpetergas entweicht, das dann in einem zweiten Verſuche durch Waſchen des rückſtändigen Gaſes mit friſch bereiteter Eiſenvitriolauflöſung wieder weggeſchafft werden muß. —

---

*) Gehl. Journ. d. Ch. u. Ph. VII. 653.

437. Kohlenſäure=Gehalt der Atmoſphäre. Abſcheidung der Kohlenſäure aus Gemengen von Sauerſtoffgas und Stickgas.

Kalkwaſſer und Barytwaſſer ſind die geeigneten Mittel, um das kohlenſaure Gas aus der atmoſphäriſchen Luft zu abſorbiren. Nur muß man mit keinen zu kleinen Quantitäten operiren, um einen merklichen Ausſchlag zu erhalten, und die Flüſſigkeit hinlängliche Zeit in Berührung damit laſſen. Sauſſure, um den Kohlenſäure=Gehalt der Atmoſphäre zu unterſuchen, pumpte einen Ballon ſo luftleer als möglich, brachte dann eine Flaſche mit Barytwaſſer hinein, und ließ bei verſchloſſenem Hahn des Ballons das Barytwaſſer zwei Monate damit in Berührung. Man beſtimmt die Menge der Kohlenſäure nach der Menge des kohlenſ. Baryts (I. Band. S. 146). Er fand den Gehalt an Kohlenſäure zwiſchen 0,00479 (Meter) und 0,00728 variiren.

Hat man das kohlenſaure Gas aus Gasgemengen abzuſcheiden, in welchen das Sauerſtoffgas und Stickgas in einem bedeutend verſchiedenen Verhältniſſe von dem in der atmoſphäriſchen Luft gegen einander ſtehen, namentlich das Sauerſtoffgas in großem Ueberſchuſſe ſich befindet, ſo hat eine geſättigte Auflöſung von Aetzkali (oder nach Berzelius von trockenem Kalihydrat, das aus einer Aetzlauge bereitet worden, die man ſo weit abdampft, daß ſie beim Erkalten erhärtet) vor dem Barytwaſſer und noch mehr vor dem Kalkwaſſer den Vorzug, weil letzteres bei der großen Menge von Waſſer, das zugleich mitwirkt, neben der Kohlenſäure auch einen in Betracht kommenden Antheil von Sauerſtoffgas mit verſchlucken würde, wie Sauſſure durch eine Reihe von Verſuchen bewieſen hat *). Jedoch muß

*) Ann. de Chimie 71. S. 267—270.

man hiebei, wenn der Verſuch über Queckſilber angeſtellt wird, auf die mögliche Quelle des Irrthums aufmerkſam ſeyn, die darin liegt, daß unreines Queckſilber, beſonders mit Zink verunreinigtes, aus Aetzkalilauge Waſſerſtoffgas entbindet (Biſchoff in Kaſtners Archiv I. Bd. S. 195.).

438. Beſtimmung des Waſſerſtoffgaſes in einem Gasgemenge.

Es giebt kein anderes genaues Mittel, das Waſſerſtoffgas in einem Gasgemenge zu beſtimmen, als die Verpuffung im Volta'ſchen Eudiometer mit Sauerſtoffgas, wobei man $\frac{2}{3}$ des verſchwundenen Gasvolumens auf Rechnung des Waſſerſtoffgaſes ſchreibt. Indeſſen würde man ſehr kleine Quantitäten Waſſerſtoffgas in einem Gasgemenge auf dieſe Weiſe nicht entdecken können, da ſie dann nicht mehr mit dem Sauerſtoffgaſe durch den elektriſchen Funken zur Entzündung gebracht werden können.

Nach Davy's neueſten Verſuchen*) iſt die Gränze des Verbrennens bei Vermiſchung mit reinem Sauerſtoffgaſe etwa durch das Verhältniß von 1:22 beſtimmt; ſind andere Gasarten außer dem Sauerſtoffgaſe, namentlich kohlenſaures Gas, Stickgas, mit in dem Gemenge, ſo fällt die Gränze nicht ſo weit hinaus. So konnten Gay-Luſſac und Humboldt in einem Gasgemenge von 6 Waſſerſtoffgas, 8 Sauerſtoffgas und 80 Stickgas durch den elektriſchen Funken keine Entzündung mehr bewirken**). Bei Unterſuchung eines ſolchen Gasgemenges wird man alſo zuerſt das kohlenſaure Gas durch Aetzkalilauge, und durch Schwefelkaliauflö-

*) Gilb. Annalen LVI. S. 175.

**) N. Allgem. J. d. Ch. V. S. 60.

ſung das Sauerſtoffgas wegſchaffen. Zu dem Rückſtande läßt man nun eine gleiche Menge Sauerſtoffgas, und verſucht die Verpuffung. Erfolgt keine, ſo läßt man die Hälfte des Sauerſtoffgaſes an Waſſerſtoffgas hinzu. Nunmehr wird beim Durchſchlagen des elektr. Funkens, da es an hinlänglichem Sauerſtoffgaſe nicht fehlt, nicht bloß das hinzugefügte Waſſerſtoffgas, ſondern auch das vorher in dem Gemenge vorhandene mit verbrennen; zieht man nun von den $\frac{2}{3}$ des verſchwundenen Luftraums die Menge des hinzugefügten Waſſerſtoffgaſes (oder wenn daſſelbe nicht ganz rein war, die reelle Menge darin) ab, ſo wird der Reſt der Menge des im Gasgemenge vorher enthaltenen Waſſerſtoffgaſes gleich ſeyn. Z. B. nach Hinwegnahme des kohlenſauren und Sauerſtoffgaſes blieben 40 Maß zurück, man hätte 20 Maß Sauerſtoffgas und 30 Maß Waſſerſtoffgas hinzugefügt, und nach dem Verbrennen hätte man eine Luftverminderung von 54, ſo würden $\frac{2}{3}$ davon auf Rechnung des verbrannten Waſſerſtoffgaſes kommen, welche folglich 36 betrügen, von denen 6 ſchon in dem Gaſe vorhanden ſeyn mußten. Derſelbe Fall gilt auch umgekehrt, wenn man in einem Gasgemenge durch einen Verbrennungs-Verſuch mit Waſſerſtoffgas den Sauerſtoffgehalt beſtimmen will, und dieſer im Verhältniſſe gegen die übrigen Gemengtheile zu wenig beträgt, um mit dem Waſſerſtoffgaſe zu verbrennen, daß man eine beſtimmte Menge Sauerſtoffgas und ſo viel Waſſerſtoffgas hinzubringt, daß man gewiß ſeyn kann, es werde nach dem Verbrennen ein Theil unverbrannt zurückgeblieben ſeyn. $\frac{1}{3}$ des verſchwundenen Luftvolumens kömmt dann auf Rechnung des Sauerſtoffgaſes, und der Ueberſchuß dieſes Drittheils über die zugeſetzte Menge Sauerſtoffgas iſt der im Gasgemenge voraus vorhandene Antheil. Zur Bereitung recht reinen Sauerſtoffgaſes wendet man

hyperoxydirt-ſalzſaures Kali an, das man in eine kleine Retorte bringt, und mit etwas Waſſer übergießt, um vor der Entbindung des Sauerſtoffgaſes durch die Waſſerdämpfe alle atmoſphäriſche Luft auszutreiben.

439. Verſchiedene Combinationen der gewöhnlichen brennbaren Gasarten, nehmlich des Waſſerſtoffgaſes, des Kohlenwaſſerſtoffgaſes, des Oel erzeugenden Gaſes und des Kohlenoxydgaſes in einem Gemenge mit einander. Mittel, ſie von einander zu trennen, und ſie quantitativ genau zu beſtimmen. Detonationsverfahren.

G. Biſchoff hat dieſen Gegenſtand beſonders ins Licht geſetzt, auch Henry und Sylveſter haben ſich darin bemüht. Die Analyſe hat nicht die geringſte Schwierigkeit, wenn es Einem bloß darum zu thun iſt, die Menge des Kohlenſtoffs und Waſſerſtoffs in einem ſolchen Gasgemenge zu beſtimmen. Man verpufft ein beſtimmtes Volumen deſſelben in der Detonations-Röhre mit einem beſtimmten Volumen von Sauerſtoffgas, von welchem man, um ein vollſtändiges Verbrennen zu erhalten, höchſtens das dreifache Volumen des zu prüfenden Gaſes hinzuzufügen hat, da das Oel erzeugende Gas, das von den 4 brennbaren Gasarten, die hier in Betracht gezogen werden, den meiſten Sauerſtoff zum Verbrennen nöthig hat, nur ſein dreifaches Volumen erfordert. Enthält das Gasgemenge kein Kohlenoxydgas, ſo kann man aus der Menge des verbrauchten Sauerſtoffgaſes und des erzeugten kohlenſauren Gaſes, die man beide nach der in den beiden vorigen §. angegebenen Methode ausmittelt, unmittelbar nicht bloß die Menge des Kohlenſtoffs, ſondern auch des Waſſerſtoffs beſtimmen, ſofern das Volumen des erhaltenen kohlenſ. Gaſes (das nehmlich zu ſeiner Bildung ein gleiches Vo-

lumen Sauerſtoffgas erfordert hat) von dem Volumen des verſchwundenen Sauerſtoffgaſes abgezogen, das Volumen des Sauerſtoffg. giebt, welches zum Verbrennen des Waſſerſtoffs verwendet wurde, und alſo doppelt genommen, die Menge des Waſſerſtoffs ſelbſt unter der Form von Waſſerſtoffgas angezeigt. Wäre indeſſen auch Kohlenoxydgas gegenwärtig geweſen, ſo würde dieſe Art der Berechnung nicht anwendbar ſeyn, weil alsdann ein Theil des Sauerſtoffs des erzeugten kohlenſauren Gaſes durch das Kohlenoxydgas mit hergegeben worden wäre, und in dieſem Falle müßte man dann die Menge des erzeugten Waſſers und damit des Waſſerſtoffs unmittelbar durch die Gewichtszunahme von in den Rückſtand gebrachten Stückchen von geglühtem ſalzſaurem Kalke beſtimmen.

In manchen Fällen kann aber daran gelegen ſeyn, die näheren Gemengtheile des brennbaren Gaſes ſelbſt zu kennen, in welchem Verhältniſſe nehmlich die 4 brennbaren Gasarten: Waſſerſtoffgas, Kohlenwaſſerſtoffgas, Oel erzeugendes Gas und Kohlenoxydgas zu ſeiner Bildung mit einander verbunden ſind. Dieß gilt namentlich, um die Güte eines aus brennbarer Materie, wie Steinkohlen, Oelen, und andern brennbaren vegetabiliſchen Subſtanzen erhaltenen brennbaren Gaſes zur Erleuchtung zu beurtheilen, die vorzüglich von dem Gehalte an Oel erzeugendem Gaſe und demnächſt an Kohlenwaſſerſtoffgaſe abhängt; demnächſt laſſen ſich auch aus der Beſchaffenheit ſolcher Gasgemenge Schlüſſe auf die Art der Zuſammenſetzung von brennbaren Subſtanzen, aus denen ſie erhalten worden ſind, z. B. des Aethers, des Weingeiſtes u. ſ. w. machen. Hiebei treten aber einige Schwierigkeiten entgegen, wenn man durch die bloßen Reſultate des Verpuffens mit Sauerſtoffgas die Gasarten und ihr Verhältniß gegen einander beſtimmen will. Zwiſchen jenen

vier Gasarten geben nehmlich, wie leicht einzuſehen iſt, 6 binäre, nehmlich (wenn wir die 4 Gasarten durch die Buchſtaben a, b, c, d bezeichnen) ab, ac, ad, bc, bd, cd, 4 ternäre abc, acd, und bcd, und eine quaternäre abcd. Wenn man nun ungewiß iſt, ob das Gasgemenge eine binäre oder eine quaternäre iſt, ſo giebt es neun Fälle, wo zwei verſchiedene Combinationen gleich viel Sauerſtoffgas zur Verbrennung erfordern, und gleich viel Waſſer und Kohlenſäure geben. Hier ließe ſich alſo kein unmittelbarer Schluß auf die Zuſammenſetzung des Gasgemenges machen. Dieſe Combinationen ſind aber nur ſolche, in welchen das Oel erzeugende Gas als ein Gemengtheil eingeht. Kann dieſes jedesmal fortgeſchafft werden, ſo vereinfacht ſich die Aufgabe ungemein und läßt ſich mit vollkommener Sicherheit leicht löſen, indem wir es alsdann nur mit den 4 Combinationen ab, ac, bc und abc zu thun haben. Bei jeder Analyſe eines ſolchen Gasgemenges muß man alſo zuvörderſt das Oel erzeugende Gas wegzuſchaffen ſuchen, und dieß geſchieht am beſten durch Chlorinegas, welches man zu dem in einer mit ſchwarzem Papier gut bedeckten und gegen alle Einwirkung des Lichts wohl verwahrten Glasröhre enthaltenen Gasgemenge treten läßt, und nachdem man das etwa überſchüſſige Chlorinegas durch Kalilauge weggeſchafft hat, ſich die Luftverminderung genau merkt. Das rückſtändige Gas wird nunmehr mit ſeinem doppelten Volumen Sauerſtoffgas in der Detonationsröhre verpufft. Um nun die Zuſammenſetzung berechnen zu können, hat man folgende Data zum Grunde zu legen.

100 Vol. Kohlenwaſſerſtoffgas erfordern 200 Volumen kohlenſaures Gas, erleiden durchs Verbrennen eine Verminderung von 200 oder $\frac{2}{3}$, und geben 100 kohlenſ. Gas. 100 Volumen Waſſerſtoffgas erfordern 50

Vol. Sauerſtoffgas, erleiden eine Verminderung von 150 oder $\frac{3}{3}$ und geben 0 Rückſtand. 100 Vol. Kohlenoxydgas erfordern 50 Vol. Sauerſtoffgas, erleiden eine Verminderung von 50 oder $\frac{1}{3}$ und geben 100 Vol. Kohlenſäure als Rückſtand. Außer dieſen Verhältniſſen ſind nun noch die bekannten Größen die ganze Menge des Gaſes, welches der Unterſuchung unterworfen wird, ſie heiße a, die Menge der angewandten Sauerſtoffgaſe, ſie heiße b, und endlich die Menge des erhaltenen kohlenſauren Gaſes, ſie heiße c. Die unbekannten Größen ſind die Menge des Kohlenwaſſerſtoffgaſes = x, die Menge des Waſſerſtoffgaſes = y, und z das Kohlenoxydgas in a Vol. der Gasmiſchung, von welcher ſomit

$$a = x + y + z$$

da nun x das Doppelte ſeines Volumens oder 2x erfordert, y aber $\frac{1}{2}y$, und z ebenfalls $\frac{1}{2}z$ Vol. Sauerſtoff, ſo erhält man $2x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z = b$ (der ganzen Menge des verbrauchten Sauerſtoffgaſes). Die durch x hervorgebrachte Kohlenſäure iſt an Volumen = x, und die durch z = z, daher $x + z = c$. Wir haben alſo folgende Gleichungen:

$$x + y + z = a$$
$$2x + \tfrac{1}{2}y + \tfrac{1}{2}z = b$$
$$x + z = c$$

Die dritte von der erſten Gleichung abgezogen giebt $y = a - c$

Die zweite multiplicirt durch 2

$$4x + y + z = 2b$$

abgezogen $x + y + z = a$

bleibt $3x = 2b - a$

alſo $x = \frac{2b - a}{3}$ und da

$$z + \frac{2b - a}{3} + a - c =$$

ſo iſt $z = a - \left(\frac{2b - a}{3} + a - c\right)$

Um in Zahlen durch ein Beiſpiel zu erläutern, wollen wir ein von Henry unterſuchtes Gas wählen. Es war aus Oelen dargeſtellt. Chlorine ſchied im Dunkeln 38 pC. Oelbildendes Gas. 100 Volumina des rückſtändigen Gaſes erforderten zum Verbrennen 110 Vol. Sauerſtoffgas, und gaben als Rückſtand 70 Vol. kohlenſaures Gas. Obige Gleichungen fallen alſo nun ſo aus:

$$x + y + z = 100$$
$$2x + \tfrac{1}{2}y + \tfrac{1}{2}z = 110$$
$$x + z = 70$$

Die dritte von der erſten Gleichung abgezogen giebt

$$y = 30$$

Die zweite multiplicirt durch 2

$$4x + y + z = 220$$

abgezogen $x + y + z = 100$

$$3x = 120$$

alſo $x = 40$. Und da $z + 40 + 30 = 100$ ſo iſt $z = 30$.

Alſo beſtand jenes Gas in 100 Volumentheilen aus

38	Vol.	Oel erzeugendem Gas
$24\frac{4}{5}$	—	Kohlenwaſſerſtoffgas
$18\frac{3}{5}$	—	Waſſerſtoffgas
$18\frac{3}{5}$	—	Kohlenoxydgas
100		

Was die Gefahr des Zerſpringens bei ſolchen Detonations-Verſuchen betrifft, ſo bemerkt Biſchoff, daß ihm nie eine Röhre zerſprungen ſey, wenn die Detonation über Queckſilber vorgenommen wurde, aber wohl einigemal über Waſſer, welcher Unterſchied wohl daher rühren mochte, daß das Gas in erſterem wegen der Queckſilber-

ſäule in der Detonations-Röhre im verdünnten Zuſtande iſt. Wo man es daher mit etwas gefährlichen Gasgemengen zu thun hat, thut man wohl, eine lange Detonations-Röhre von 18 — 20 Zollen zu nehmen, und nur ſo viel Gas auf einmal zu verpuffen, daß die Länge der Queckſilberſäule über dem Queckſilberſpiegel etwa noch 14″ beträgt, wo alſo das Gas noch einmal ſo dünn als unter dem gewöhnlichen Luftdrucke iſt, auch enge Detonations-Röhren von etwa 4 — 6 Linien im Lichten zu wählen, indem die Stärke des Knalls und die Gefahr des Zerſpringens im Verhältniſſe der Enge der Röhre abnimmt.

Vergl. Dr. Guſtav Biſchoff Beiträge zur Analyſe der Gasgemenge aus Waſſerſtoff — Kohlenoxyd — Kohlenwaſſerſtoff und Oel erzeugendem Gaſe in Schw. VII. 133.

Ueber die Analyſe der brennbaren Gaſe in Schw. III. 234.

440. Schwefelwaſſerſtoffgas, ſchwefligſaures Gas, Ammoniakgas.

Schwefelwaſſerſtoffgas wird, wenn es ſich in einem Gasgemenge befinden ſollte, in welchem auch ſchon die kleinſte Menge deſſelben ſich durch den Geruch nach faulen Eiern verräth, am beſten durch Waſchen mit ſalpeterſaurem Silber abgeſchieden. Schwefligſaures Gas wird am beſten durch einige Stücke Borax abgeſchieden, und kann namentlich auf dieſe Weiſe vom kohlenſauren Gaſe abgetrennt werden. Auch das braune Bleihyperoxyd iſt in dieſem Falle anwendbar, das es vollſtändig verſchluckt, und ſchwefelſ. Bleioxyd damit bildet.

Ammoniakgas wird am beſten durch einige Tropfen Salzſäure, welche man über das Queckſilber (über welchem es allein ſich in Gefäßen gasförmig erhalten kann) bringt, verdichtet werden.

441. Gasarten, welche nur als Erzeugniſſe künſtlicher Operationen in den Laboratorien ſich dem Chemiker darbieten.

Thenard hat mit unverhältnißmäßiger Weitläuftigkeit den Artikel von den Gasarten in ſeiner Anleitung zur chemiſchen Analyſe (S. 13—68.) abgehandelt, indem er alle Gasarten, welche bis jetzt dargeſtellt worden ſind, berückſichtigt hat. Mit demſelben Rechte hätte er alle noch ſo zuſammengeſetzte Verbindungen der einfachen Stoffe zu tropfbar flüſſigen oder ſtarren Körpern einzeln aufzählen, und die Karaktere angeben müſſen, an denen ſie erkennbar ſind. Da ich in dieſem Handbuch vorzüglich auf die in der Natur vorkommenden Körper Rückſicht genommen habe, ſo glaube ich nicht nöthig zu haben, mich auf die übrigen Gasarten, von denen überdieß mehrere nur ſelten ſich dem Chemiker darbieten, weitläuftiger einlaſſen zu müſſen, und begnüge mich daher nur mit einer ſehr einfachen Karakteriſtik, und ſummariſcher Angabe des Verfahrens, ſie aus Gasgemengen abzutrennen.

I. Gefärbte Gaſe:

1) Salpetrigſaures Gas, von dunkel orangerother Farbe, röthet Lackmus, hat einen ſehr ſtechenden Geruch, theilt dem Waſſer, von dem es verſchluckt wird, eine grüne, blaue oder gelbe Farbe mit (kann mehr als ein Dunſt betrachtet werden).

2) Oxygenirt-ſalzſaures Gas (Chlorgas), blaß grünlichgelb, heftig reizend auf die Lungen zum Huſten wirkend, von ganz eigenthümlichem Geruch, die Farbe des Lackmus zerſtörend, vom Waſſer verſchluckbar, eben ſo vom Queckſilber, bei gewöhnlicher Temperatur, und damit ſich zu Calomel verdichtend.

3) Euchlorine, gelber als das vorhergehende, Lackmus erſt röthend, dann die Farbe zerſtörend, nach angebranntem Zucker und zugleich erſtickend riechend, durch Waſſer verſchluckbar, das Queckſilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreifend.

4) Chloroxyd, dreifach oxygenirte Chlorine, noch ſatter gelb als Nr. 3., zerſtört die Farbe des Lackmus, ohne es vorher zu röthen, von gewürzhaftem Geruch ohne alle Beimiſchung von erſtickendem, vom Waſſer verſchluckbar, greift das Queckſilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht an.

II. Gaſe, welche in Berührung mit der Luft weiße Dämpfe hervorbringen.

5) Salzſaures Gas röthet Lackmus, riecht eigenthümlich, etwas erſtickend. Wird vom Waſſer begierig verſchluckt, ſcheidet aus dem ſalpeterſauren Silber einen weißen käſeartigen Präcipitat, der im Ammoniak auflöslich iſt.

6) Flußboronſaures Gas verbreitet an der Luft die dickſten weißen Dämpfe, iſt ſehr erſtickend, ſchwärzt augenblicklich ein Papier, das hineingetaucht wird, wird vom Waſſer begierig verſchluckt.

7) Kieſelflußſaures Gas iſt erſtickend, wird vom Waſſer begierig verſchluckt, und ſetzt dabei weiße Flocken und eine weiße Rinde von flußſaurer Kieſelerde ab.

8) Waſſerſtoffjodinſaures Gas röthet Lackmus, hat einen erſtickenden, dem ſalzſauren Gas ähnlichen Geruch, wird vom Waſſer begierig verſchluckt, färbt ſich mit Chlorgas gemiſcht violett, und ſetzt Jodine ab.

III. Gaſe, die beim Zutritte der atmoſphäriſchen Luft ſich entzünden laſſen und verbrennen.

9) Waſſerſtoffgas (ſ. o.).

10) Kohlenwaſſerſtoffgas (ſ. o.).

10) a. Oel erzeugendes Gas (ſ. o.).

11) Protophosphorirtes Waſſerſtoffgas (ſchweres Phosphorwaſſerſtoffgas) hat einen ſtarken Knoblauchgeruch, entzündet ſich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, giebt beim Verbrennen als Rückſtand eine fixe Säure, läßt ſich durch liquide oxygenirte Salzſäure zerſtören.

12) Perphosphorirtes Waſſerſtoffgas (leichtes Phosphorwaſſerſtoffgas) entzündet ſich bei gewöhnlicher Temperatur von ſelbſt an der atm. Luft, wird langſam vom Waſſer verſchluckt.

13) Schwefelwaſſerſtoffgas (ſ. o.).

13) a. Selenwaſſerſtoffgas. Farblos von einem Mittelgeruch zwiſchen Hydrothionſäure und Blauſäure, erſtickend, naſſes Lackmuspapier röthend, vom Waſſer verſchluckbar, und damit nur farbloſe Flüſſigkeit gebend, die nach voriger Zeit ein rothes Pulver (Selen) abſetzt.

14) Arſenikwaſſerſtoffgas, von höchſt widrigem einigermaßen knoblauchartigem Geruch, unauflöslich im Waſſer, ſetzt beim Verbrennen an den Wänden des Glaſes einen kaſtanienbraunen Abſatz ab, und giebt mit dem 4ten Theile ſeines Volumens liquider oxygenirter Salzſäure geſchüttelt eine Flüſſigkeit, aus welcher Schwefelwaſſerſtoff gelbe Flocken abſcheidet.

15) Tellurwaſſerſtoffgas, von einem ſtinkenden, dem Schwefelwaſſerſtoffgas ähnlichen Geruch, röthet Lackmus, vom Waſſer verſchluckbar und damit eine Flüſſigkeit gebend, welche an der Luft ein braunes Pulver abſetzt, wird auch vom Kali ver-

ſchluckt, und giebt mit liquider oxygenirter Salzſäure geſchüttelt eine Flüſſigkeit, welche durch Schwefelwaſſerſtoff ſchwarz gefällt wird*).

16) Kohlenoxydgas (ſ. o.).

17) Cyanogen- oder Blauſtoff-Gas, von eigenthümlichem, durchdringendem, bittern Mandeln etwas ähnlichem Geruch, vom Waſſer verſchluckbar, mit Purpurfarbe brennend.

IV. Gaſe, die noch etwas glimmende Kerzen wieder anzünden.

18) Sauerſtoffgas (ſ. o.).

19) Stickſtoffoxydul (Stickſtoffprotoxyd), ohne Geruch, von beſtimmt ſüßem Geſchmack, in etwas weniger als der Hälfte ſeines Volum. Waſſer bei mittlerem Barometerſtand und Temp. auflöslich.

V. Gaſe, die nicht brennbar ſind, und in denen brennende Körper augenblicklich verlöſchen.

20) Stickgas (ſ. o.).

21) Salpetergas (Stickſtoffdeutoxyd), in Berührung mit der atm. Luft rothe Dämpfe von ſalpetriger Säure bildend, in Menge verſchluckbar durch eine ſchwefelſ. oder ſalzſ. Eiſenoxydulauflöſung, die davon eine ſchwarzbraune Farbe erhält.

22) Schwefligſaures Gas (ſ. o.).

23) Kohlenſaures Gas (ſ. o.).

---

*) Kalium-, Wismuth-, Zink-Waſſerſtoffsgas ſind nicht wohl als eigenthümliche Gasarten zu betrachten.

24) Phosgengas (kohlenſtoffſalzſaures Gas), von einem höchſt erſtickenden Geruch, ähnlich dem des Chlorgaſes, Lackmus röthend, mit Zinn und Spießglanz erhitzt dieſe in ſalzſaure Salze verwandelnd und Kohlenſtofforydgas gebend, das dem Volumen nach gleich iſt dem Phosgengas.

VI. Alkaliſche Gaſe.

25) Ammoniakgas (ſ. o.).

II. Theil.

Anleitung zur Analyſe der Körper der organiſchen Reiche.

I. Abſchnitt.

Von den Regeln der Analyſe der organiſchen Körper im allgemeinen.

442. Höhere Geſetze der Zuſammenſezzung der Körper der organiſchen Reiche.

Es iſt bereits (I. Bd. §. 42. S. 343.) bemerkt worden, daß bei der chemiſchen Analyſe der Körper aus den organiſchen Reichen das Hauptaugenmerk mehr auf die Trennung und Abſcheidung der Gemengtheile in der unveränderten Beſchaffenheit, in welcher ſie den Beſtand des organiſchen Körpers und ſeiner organiſirten Gebilde ausmachen, und ihre iſolirte Darſtellung gerichtet iſt, als auf die Ausmittlung der letzten elementaren Grundſtoffe, aus welchen dieſe Gemengtheile zuſammengeſetzt ſind. Da

nehmlich die chemiſche Analyſe vorzüglich mit zum Behuf der Begründung eines ſichern Urtheils über gewiſſe Kräfte, Eigenſchaften und Anwendungsart dieſer organiſchen Körper und ihrer organiſchen Haupttheile theils als Nahrungsmittel, theils als Arzneimittel und zu mannichfaltigen andern Zwecken des Bedürfniſſes und der Bequemlichkeit, und zur weitern Aufklärung unſerer Erkenntniß über ihre Wirkungsart im organiſchen Leben ſelbſt angeſtellt wird, ſo kömmt alles darauf an, dieſe gleichſam mehr organiſchen als chemiſchen Beſtandtheile in ihrem ſo viel möglich unveränderten Zuſtande mit dem ganzen Gepräge des Lebens, das ſie an ſich tragen, und deſſen Erzeugniſſe ſie ſelbſt ſind, darzuſtellen, weil ſie nur in dieſem Zuſtande die Eigenſchaften und Kräfte beſitzen, um deren Kenntniß und Benutzung es uns vorzüglich zu thun iſt. Die organiſirten Körper ſind als Ganzes nach dem Geſetze der Zweckmäßigkeit gebildet, und höhere Kräfte als bloß chemiſche haben nicht bloß die organiſche Bildung, die zweckmäßige Structur und Textur der Haupttheile, die zu einem harmoniſchen Ganzen in der Zuſammenſtimmung der Actionen derſelben für gewiſſe, allen organiſchen Körpern gemeinſchaftliche Zwecke vereinigt ſind, ſondern auch die materielle Zuſammenſetzung der Grundſtoffe in ganz andern Verhältniſſen, als wie in der anorganiſchen Natur herrſchen, bewirkt, und im Kampfe mit der äußern Natur behauptet. Das Studium dieſer Kräfte und Geſetze liegt außerhalb dem Gebiete der Chemie, und macht den Gegenſtand einer eigenen Wiſſenſchaft — der Biologie — aus. Nur inſofern die Verbindungs- und Trennungserſcheinungen dieſer nach organiſchen Geſetzen gemiſchten Materien unter einander und mit den nach bloß chemiſchen Geſetzen wirkenden Subſtanzen unter den Begriff des chemiſchen Proceſſes im weiteſten Sin-

ne fallen, auch die Grundſtoffe als mit ihren ſonſt wirkſamen chemiſchen Kräften wenigſtens virtuell in dieſen Materien vorhanden angenommen werden müſſen, ferner dieſe Kräfte unter mancherlei Umſtänden gleichſam von ihren Banden gelöſt hervorbrechen und actuell die Erſcheinungen, vorzüglich der Zerſetzung dieſer Körper und ihrer Bildungstheile, beſtimmen, giebt es auch eine chemiſche Erkenntniß der organiſchen Körper, und eröffnet ſich ein Gebiet für analytiſche Unterſuchungen.

443. Eigenthümlicher Gang der Analyſe organiſcher Körper und ihrer Theile.

Dieſer vorherrſchende Geſichtspunkt bei der Analyſe organiſcher Körper und ihrer organiſchen Gebilde und Säfte beſtimmt dann auch im Durchſchnitte einen ganz abweichenden Gang der Analyſe derſelben von derjenigen der Körper des anorganiſchen Reichs. Da es nehmlich hier vorzüglich darauf ankömmt, die einzelnen ſogenannten näheren Materialien (ſ. u.), welche den Beſtand des organiſchen Körpers ausmachen, ſo unverändert als möglich darzuſtellen, ſo ſind hier zunächſt nur ſolche Zerlegungsmittel anwendbar, welche das Gleichgewicht der Kräfte, durch welche jene Materien gebildet worden ſind, ſo wenig als möglich ſtören. Wenn dieſe Materien getrennt von den andern in Maſſen ſich bereits in eigenen Behältern, Zellen u. ſ. w. abgeſetzt finden, ſind oft bloße mechaniſche Mittel, durch welche dieſe Behälter zerriſſen und geöffnet werden, hinreichend, wie bei dem Auspreſſen der fetten Oele, bei der Darſtellung einzelner ätheriſcher Oele durch das Aufritzen der Höhlchen, in welchen ſie ſich befinden, dem Ausziehen des Stärkmehls. Wo dagegen dieſe nähern Materialien durch eine Art von Adhäſions-Verwandtſchaft dem mannichfaltig organiſirten Gewebe der Pflanzen tiefer einverleibt,

oder unter einander zu einem mehr gleichförmigen Gemenge vereinigt ſind, da müſſen die verſchiedenen Löſungsmittel zu Hülfe genommen werden, um durch eine relativ ſtärkere Verwandtſchaft dieſe Stoffe den Faſern, dem Zellgewebe u. ſ. w. zu entziehen und von einander ſelbſt zu trennen, ohne darum jedoch ihren innern Beſtand zu ſtören. Die Extractions-Methode iſt daher die eigentlich vorherrſchende in der Analyſe der organiſchen Körper und ihrer Theile, und das Gelingen dieſer letztern hängt vorzüglich von der zweckmäßigen Einrichtung dieſer Extractionsmethode ab.

444. Verſchiedene Löſungsmittel. Waſſer, Weingeiſt, Aether. Folgenreihe ihrer Anwendung. Alkaliſche Löſungsmittel. Säuren.

Es ſind vorzüglich drei Löſungsmittel, welche bei ſolchen Analyſen anwendbar ſind, Waſſer, Alkohol und Aether. Wenn auch gleich ihre Wirkung den Geſetzen des chemiſchen Proceſſes im allgemeinen folgt, und ſie dieſen gemäß gegen den zu löſenden Stoff in einem gewiſſen Gegenſatze ſtehen, ſo daß ſie nach Verſchiedenheit deſſelben bald mehr als acide (negativ elektriſche), bald mehr als baſiſche (poſitiv elektriſche) Agentien auftreten, ſo läßt ſich doch bei ihrer relativen chemiſchen Indifferenz oder dem Gleichgewichte der chemiſchen Kräfte in ihnen behaupten, daß ihre Wirkung ſich gewöhnlich nur auf die Aufhebung der Cohäſion des von ihnen zu löſenden Stoffs und ſeiner etwaigen Adhäſion an die ſtarren Theile (Faſern, Zellgewebe u. ſ. w.) einſchränkt, deren Stärke allerdings im geraden Verhältniſſe des chemiſchen Gegenſatzes, in welchem ſie gegen den zu löſenden Stoff ſich befinden, ſteht, in einzelnen Fällen aber auch durch eine größere Gleichartigkeit in der

Miſchung mit beſtimmt wird (ſofern z. B. verbrennliche Stoffe — Harze, Oele u. ſ. w. mehr von verbrennlichen, — verbrannte (wie Säuren, Salze) mehr von gleichbeſchaffenen Löſungsmitteln aufgenommen werden). Bei der ſucceſſiven Anwendung dieſer Löſungsmittel gilt im allgemeinen die Regel, daß man zuerſt diejenigen anwende, welche am wenigſten löſende Kraft ausüben, oder welche nur einzelne Stoffe vor vielen andern, die ſich ihnen zugleich darbieten, auswählen, damit die weitere Trennung und Scheidung des vom Löſungsmittel ausgezogenen um ſo weniger ſchwierig ſey. Dieſe Regel iſt um ſo wichtiger, da gewiſſe nähere Materialien, die in dem organiſchen Körper vorher getrennt neben einander beſtanden, nun durch ein für ſie gemeinſchaftliches Löſungsmittel aufgenommen, eine Verbindung mit einander eingehen, in welcher ſie vorher nicht exiſtirten, und gleichſam neue ſcheinbar nähere Materialien bilden, die nicht Educte, ſondern Producte dieſer an ſich nur ſo leiſe einwirkenden Zerlegungsmethode ſind. Im allgemeinen kann man mit dem Schwefeläther den Anfang machen, deſſen Auflöſungskräfte am eingeſchränkteſten ſind, und der im Ganzen um ſo kräftiger wirkt, je trockener die Pflanzentheile ſind, — hierauf den Alkohol folgen laſſen, der ſchon vielfachere Verbindungen eingeht, und mit dem Waſſer beſchließen, das ſeine Löſungskraft im weiteſten Umfange äußert. Zur Beſtätigung und Berichtigung der Reſultate der Analyſe thut man indeſſen in manchen Fällen wohl, auch den umgekehrten Weg einzuſchlagen, beſonders wenn man dergleichen Analyſen zur Aufklärung der arzneilichen Kräfte gewiſſer chemiſcher Präparate anſtellt. Wenn man die erſte Ausziehung mit Waſſer unternommen, und ein ſogenanntes wäſſeriges Extract bereitet hat, ſo unterwirft man dieſes von neuem einer Behandlung mit

den beiden andern Zerlegungsmitteln, nehmlich dem Alkohol und Aether. Wenn das Extract nach der Art ſeiner Bereitung in Klümpchen dargeſtellt iſt, und eben darum nicht hat vollkommen ausgetrocknet werden können, ſo iſt die Cohäſion und die Anziehung zum Waſſer oft ein ſolches Hinderniß für die Einwirkung des Aethers, daß dieſer auch in längerer Zeit nicht die geringſten auflöſenden Kräfte darauf ausübt *). Wenn man dann ein ſolches Extract mit etwas Alkohol und Schwerſpath, oder auch Glaspulver oder dergl. zuſammenreibt, um es ſo fein als möglich zu vertheilen, und dann ſcharf trocknet, ſo löſt der Aether dann wohl einen anſehnlichen Theil auf. — Außer dieſen in beinahe allen Fällen von Pflanzenanalyſen anwendbaren Löſungsmitteln ſind auch noch fette und ätheriſche Oele, namentlich Terpentinöl, bisweilen mit Nutzen zu gebrauchen, um gewiſſe Subſtanzen von einander zu trennen (mehr noch aber, um ihre Eigenthümlichkeit zu beſtimmen, ſ. u.). Alkaliſche und ſaure Löſungsmittel erlauben nur ſehr unſichere Schlüſſe auf die vorgängige Beſchaffenheit der Subſtanzen, die durch ſie ausgezogen worden ſind. Man wendet ſie gewöhnlich am Ende der Analyſen an, wenn die Pflanzentheile durch jene erſten Löſungsmittel bereits erſchöpft worden ſind, um diejenigen Subſtanzen auszuziehen, die gleichſam durch eine ſtärkere Adhäſionsverwandtſchaft von den Faſern, dem Zellgewebe, an= und zurückgehalten werden. Häufig mag aber das alkaliſche Löſungsmittel durch ſeine ſtärkere chemiſche (poſitive) Einwirkung die neue Bildung

---

*) So fand es Runge (Phytochemiſche Entdeck. 2te Liefer. S. 184) beim Tormentillextract, das bei dem nachherigen Austrocknen auf oben angegebene Weiſe dem Aether eine bedeutende Menge abtrat.

deſſen, was von ihm ausgezogen wird, als ſeines (aciden) Gegenſatzes erſt hervorrufen. Die ſauren Löſungsmittel werden vorzüglich angewandt, um ſchwerauflösliche Salze mit erdiger Grundlage (kleeſ. Kalk u. d. gl.) noch auszuziehen. Auch dienen ſie beſonders zur Ausziehung einzelner Beſtandtheile, welche einen mehr entwickelten chemiſchen Karakter haben, und ſtärkere Verwandtſchaft gegen ſie äußern, wie namentlich der Alkaloide (ſ. u.).

445. Vorrichtungen zur Ausziehung der Pflanzenkörper. Real'ſche Preſſe. Luftpreſſe, Waſſerpreſſe, und Dampfpreſſe von Romershauſen. Compreſſionspreſſe.

Eine ungemein wichtige Vervollkommnung der Analyſe der Körper der organiſchen Reiche hat in neuern Zeiten die Erfindung der ſogenannten Extractionspreſſen gewährt. Bei dieſem Extractionsverfahren, dem Fundamentalverfahren in dieſen Zerlegungen, kömmt nehmlich alles darauf an, die Löſungsmittel in die innigſte und vielfachſte Berührung mit den auszuziehenden Stoffen zu bringen, und dieſe Ausziehung ſo ſchnell als möglich und auch bei gewöhnlicher Temperatur ſo vollſtändig als möglich zu bewirken, damit nicht bei zu lange dauernder Einwirkung des Löſungsmittels die Stoffe, die eine große Neigung zu Entmiſchung und Bildung neuer Produkte haben, dieſe wirklich erleiden. Dazu dienen nun Vorrichtungen, welche eine mechaniſche Gewalt darbieten, die das Löſungsmittel durch den auszuziehenden Körper gleichſam hindurchpreßt, und ſo in kurzer Zeit dasjenige zu Stande bringt, wozu ſonſt bei den gewöhnlichen ſogenannten kalten Ausziehungen eine viel längere Zeit erfordert wurde. Den erſten Im-

puls zu dieſer Maſchine gab die ſogenannte Realſche Extractionspreſſe, bei welcher der Druck einer Waſſerſäule, den man durch Verlängerung der Röhren und damit der Höhe der Säule beliebig verſtärken konnte, dieſe mechaniſche Gewalt ausübte *). Indeſſen zeigte dieſe Art der Preſſe doch manche Unbequemlichkeiten, namentlich durch die Schwierigkeit, ſo hohe Röhren anzubringen, um einen hinlänglich ſtarken Druck auszuüben, durch die Langſamkeit, mit welcher bei einem Druck von bloß einigen Schuhen die Flüſſigkeit hindurch ſipperte. Döbereiner ſchlug nun, um in einem viel kleinern Formate einen ſtarken Druck hervorbringen zu können, eine Einrichtung vor, bei welcher das Queckſilber den Druck ausübte, und folglich bei 13mal geringerer Höhe eben ſo viel geleiſtet werden konnte als bei Anwendung des Waſſers **). Indeſſen hat unſtreitig dieſer Apparat beim Gebrauch mancherlei Unbequemlichkeiten, und wird auf jeden Fall durch die nun ſo ſchön verbeſſerten Apparate entbehrlich. Dieſe Verbeſſerung verdankt man zunächſt dem guten Einfalle des Hrn. Romershauſen zu Acken, den Luftdruck zum Durchpreſſen anzuwenden. Die Vorrichtung beſteht weſentlich darin, aus einem Gefäße unterhalb der auszuziehenden Materie durch eine Art von kleiner Luftpumpe, die mit dieſem Theile des Gefäßes in Verbindung ſteht, die Luft auszuziehen, und dadurch dem Drucke der Atmoſphäre, welche auf der

*) Schw. J. d. Ch. XXIX. 165. XVI. 339. und Trommsd. J. d. Ph. XXV. 2. S. 47. N. J. d. Ph. I. S. 24. Die Theorie von der Wirkung der Realſchen Auflöſungspreſſe von Döbereiner. Gilb. Annal. LX. S. 14. vgl. auch Beſchreibung der Realſchen Auflöſungspreſſe u. ſ. w. von Dr. Geiger. Heidelb. 1817.

**) Trommsd. N. J. I. 2. 458.

Flüſſigkeit aufruht, die ſich über der auszuziehenden Materie befindet, und mit ihr gemengt iſt, ein Uebergewicht zu verſchaffen, mit welchem dann dieſe Flüſſigkeit durchgepreßt wird. Später hat er ſtatt der Luftpreſſe auch eine Waſſerpreſſe, und eine Dampfpreſſe angegeben *). Eine mit der Romershauſiſchen Waſſerpreſſe übereinkommende Vorrichtung iſt die von Wurzer in einer lehrreichen Beſchreibung und Abbildung bekannt gemachte Maſchine von Schubarth **). Eine größere Bequemlichkeit als dieſe Maſchinen gewährt aber die in Berlin ſo viel ich weiß, zuerſt ausgeführte Maſchine ***), wo vermittelſt einer ganz gewöhnlichen Compreſſionspumpe, durch Verdichtung der Luft in dem Raume über der Flüſſigkeit, welche durchgepreßt werden ſoll, eine beliebige mechaniſche Gewalt, welche nur in der Stärke der Gefäße ſelbſt ihre Grenze hat, ausgeübt werden kann. Dieſe Preſſe gewährt den Vortheil, daß im Durchſchnitte in wenigen Stunden ſo viel Flüſſigkeit durch die zu extrahirende Materie durchgepreßt werden kann, um ſie vollkommen von allen auflöslichen Theilen zu befreien. Auch kann man bei dieſer Vorrichtung mit der größten Bequemlichkeit die auszuziehende Materie in das Ausziehungsgefäß bringen, und nach vollen-

---

*) Mit Uebergehung der früheren Nachrichten, Zeichnungen u. ſ. w. in Trommsdorfs, Buchners Journalen u. ſ. w. verweiſe ich auf die vollſtändigere Beſchreibung und Abbildung in einem eben erſchienenen Aufſatze: Bericht über meine Extractionspreſſe. Von Dr. Romershauſen. Schw. J. N. R. IV. 1. 106.

**) Tr. N. J. d. Ph. III. 1. S. 3.

***) Runge hat eine Beſchreibung und Abbildung in der 2ten Lieferung ſeiner phytochemiſchen Entdeckungen geliefert. S. 186. fg.

deter Ausziehung dieſelbe herausſchaffen. Man kann ferner nach der Reihe verſchiedene Löſungsmittel — Aether, Alkohol, Waſſer — durchpreſſen, auch jedesmal durch das Durchtreiben der comprimirten Luft vollends alle anhängende Flüſſigkeit fortſchaffen, ſo daß man nach vollbrachter Ausziehung den Rückſtand in relativ ſehr trockenem Zuſtande erhält. Vorzüglich bequem zum Gebrauch wird dieſe Compreſſionspreſſe, wenn ſie aus drei Theilen gefertigt wird, nehmlich 1) der Compreſſionspumpe, 2) einem eigenen der Windkammer ähnlichen Gefäße von ſtarkem Kupferbleche, das von dem dritten Haupttheile durch einen Hahn getrennt iſt, und in welchem die Luft bis zu einem beliebigen Grade verdichtet werden kann, ehe man ihr den Zugang zum dritten Haupttheile durch Oeffnung des Hahns geſtattet, 3) dem eigentlichen Extractions-Gefäße *). Um auch mit kleinen Quantitäten, beſonders bei Ausziehungen mit Aether operiren zu können, kann man die Extractionsgefäße durch eine zweckmäßige Vorrichtung mit hineingebrachten Ringen verengen, oder ſich zu ſolchen Verſu-

---

*) Herr Apotheker Zeiſe in Altona hat in einer kleinen Schrift: Neuer Compreſſions-Extractiv-Apparat, Hamburg 1824. bei Fr. Neſtler, eine Beſchreibung eines ſolchen Apparats nebſt Abbildung geliefert, denſelben aber ſeitdem noch mehr vervollkommt, worüber eheſtens eine lehrreiche Schrift aus ſeiner Feder, nebſt einer Anleitung zum Gebrauche der Waſſerdämpfe zu verſchiedenen pharmacevtiſchen Arbeiten erſcheinen wird. In der obigen Schrift hat Herr Zeiſe auch durch einige entſcheidende Verſuche bewieſen, daß die Behauptung des Herrn Parrets in Dorpat, man könne durch die ſonſt gewöhnliche Extractions-Art ganz daſſelbe, wie durch die Extractions-Preſſe erreichen (vgl. Gilb. Annalen 1823. XIItes Stück) grundlos ſey.

chen einen beſondern Apparat nach einem kleinern Maßſtabe verfertigen laſſen *).

446. Einfacher Extractions-Apparat des Verfaſſers. Regeln für die Anwendung dergleichen Apparate im allgemeinen.

Zu manchen Zwecken kann ich folgenden einfachen Extractions-Apparat, den ich habe ausführen laſſen, empfehlen. Er beſteht aus zwei Gefäßen, die durch einen ſehr gut ſchließenden, und in ſeiner Mitte mit einer hinlänglich weiten Oeffnung verſehenen Hahn mit einander verbunden ſind. Das untere Gefäß iſt oben an der Seite mit einem metallenen Ventile, das ſich nach außen öffnet, unten mit einer einen Hahn führenden Abzugsröhre verſehen. Beide Gefäße ſind von Kupfer, innen recht gut verzinnt. In das obere Gefäß wird zuerſt auf den Boden eine mit vielen Löchern durchbohrte Platte von Zinn (noch beſſer von Silber), auf dieſe eine Scheibe Seihpapier, oder nach Umſtänden auch von Leinwand oder Flanell gelegt, nun die zu extrahirende Subſtanz, die zuvor mit der nöthigen Menge des zur Extraction anzuwendenden Löſungsmittels angefeuchtet worden iſt, um ſie eben ballen zu können, eingeſtampft, eine ähnliche Platte wie unten oben darauf gelegt, und nun die Flüſſigkeit, mit welcher die Subſtanz ausgezogen werden ſoll, darauf gegoſſen.

*) Meinen Apparat hat der Mechanikus Köpke in Berlin, Spandauer Straße Nro. 58 verfertigt. Indeſſen iſt er von jedem Mechanikus leicht auszuführen. Zur ſchnelleren Bewegung des Stempels wird er vermöge einer Kurbel, mit einem Trilling, der in eine gezähnte Stange eingreift, regiert. Die Extractionsgefäße ſind von reinem engliſchen Zinn.

Der Hahn iſt ſo geſtellt, daß die Verbindung zwiſchen den beiden Gefäßen abgeſchloſſen iſt. Nun werden in das untere Gefäß durch die Oeffnung, in welcher ſich das Ventil befindet, welches leicht herausgenommen werden kann, einige Quentchen Waſſer hineingegoſſen, über der Weingeiſtlampe dieſes zum Kochen gebracht, und durch die Waſſerdämpfe die Luft aus dem untern Gefäße ausgetrieben, was die Sache von einigen Minuten iſt. Nun wird das untere Gefäß von der Lampe weggenommen, zum Ueberfluſſe mit kaltem Waſſer beſprengt (oder mit naſſem Tuche umgeben), und nun der Verbindungshahn geöffnet. In demſelben Augenblicke drückt die Atmoſphäre ſo gut wie mit ihrem ganzen Gewichte (da die Expanſivkraft des Waſſerdampfes in dem untern Gefäße bei der erfolgten Abkühlung kaum $\frac{1}{2}$ Zoll Queckſilber beträgt) die überſtehende Flüſſigkeit gleichförmig und anhaltend durch die auszuziehende Subſtanz, bis alles durchgelaufen iſt. Im Ganzen habe ich auf dieſe Weiſe meinen Zweck noch ſchneller erreicht als mit der Compreſſionspreſſe, und namentlich bei ſolchen Pflanzenſubſtanzen, welche mehr ſchleimige Theile enthalten. Iſt die zuerſt aufgegoſſene Portion von Flüſſigkeit auf dieſe Art durchgepreßt, ſo läßt man ſie aus dem untern Gefäße nun ab, und wiederholt den Prozeß ſo oft, bis die Flüſſigkeit ſo gut wie farblos und geſchmacklos abläuft *).

*) Auf jeden Fall möchte ich dieſer Maſchine wenigſtens zum pharmaceutiſchen Gebrauch den Vorzug vor dem gewöhnlichen Compreſſions-Apparat geben. In einem vergleichenden Verſuche mit Sarſaparille ward dieſelbe Quantität Wurzelpulver mit jenem Apparate in 4 Stunden ausgezogen, während bei Anwendung der Compreſſionspumpe mehr als 12 St. erforderlich geweſen waren. Anders iſt es mit dem vom Herrn Zeiſe angegebenen mit der Windkammer,

Bei dem Gebrauche ſowohl dieſer als ähnlicher Extractionsapparate, namentlich des durch verdichtete Luft wirkſamen, iſt noch zu beachten: 1) daß man die auszuziehende Subſtanz fein pulveriſire; 2) daß man ſie mit dem Löſungsmittel vorher ſo weit befeuchte, daß die Maſſe etwas zuſammenhalte, wo bei Anwendung von Waſſer als Löſungsmittel nach Verſchiedenheit der waſſerverſchluckenden Kraft das doppelte bis vierfache des Gewichts des auszuziehenden Pulvers erforderlich iſt; 3) daß man die Maſſe recht feſt in den Extractionscylinder einſtampfe.

Bei Anwendung des Aethers iſt es, um allen Verluſt ſo viel möglich bei der ſchnellen Verdünſtung deſſelben zu vermeiden, vortheilhafter, erſt einen Theil des Pulvers trocken auf den Boden des Gefäßes zu bringen, dann eine Portion Aether aufzugießen, eine zweite Portion Pulver nachzuſchütten, und durch Umrühren damit zu mengen, auch jedesmal zuſammen zu drücken. Sehr rathſam iſt es bei Anwendung der Compreſſionspumpe, gläſerne oder Porzellan-Gefäße zur Aufnahme der auszuziehenden Subſtanz anzuwenden *). — Dö-

---

wo man nach Belieben mit 2, 3, 4 u. ſ. w. Atmoſphären drücken kann, und bei einem hinlänglich großen Verhältniſſe des Raumes der Windkammer zu dem Raume über der durchzupreſſenden Flüſſigkeit im Extractions-Gefäße der Druck mit gleichförmiger Kraft fortdauert, bis alles durchgepreßt iſt.

*) Döbereiner hat im 3ten Theile zur pneumatiſchen Chemie eine ähnliche Vorrichtung wie die von mir angegebene, nur zu kleinern mikrochemiſchen Verſuchen angepaßt, beſchrieben. Sie beſteht aus einer 4 — 9 Linien weiten und 6 — 12 Zoll langen Glasröhre, beſtimmt, die zu extrahirende Materie (deren Menge höchſtens 200 Gran ausmachen darf), mit der auflöſenden Flüſſigkeit aufzunehmen. Sie iſt an

bereiner vergleicht die vorangehende Befeuchtung des auszuziehenden Pulvers, namentlich mit Waſſer, mit dem Löſchen des Kalks, wobei die verſchiedenen löslichen Subſtanzen der organiſchen Theile gleichfalls erſt durch eine kleine Portion Waſſer gelöſcht, in Hydrate verwandelt werden, und alsdann in der neuen Portion Waſſer, die durch ſie durchgepreßt werde, ſich viel leichter auflöſen, als wenn man ſie gleich Anfangs mit einer großen Portion Waſſer übergoſſen hätte, wie man etwas ähnliches auch beim Kalke bemerke. Der Grund hievon iſt wohl ein doppelter, nehmlich einmal, daß bei der erſten Anwendung nur einer kleinen Portion Waſſer dieſes in ſeiner Wirkung auf die extractiven Theile nicht durch die Entgegenwirkung des übrigen Waſſers beſchränkt wird, und dann daß die etwaige Wärme, die ſich bei dieſem relativen Löſchen entwickelt, nicht durch Vertheilung in einer größern Waſſermenge vermindert wird, und ihre der Verbindung günſtige Wirkſamkeit intenſiver äußert.

---

dem einen (im Verſuche dem untern) Ende mit einem durchbohrten Korke verſchloſſen, in deſſen Durchbohrung eine Ausflußröhre dicht hineinpaßt, welche an beiden Enden offen, und nur an dem obern Ende mit Muſſelin bedeckt iſt, damit ſie von der zu extrahirenden Subſtanz nicht verſtopft werde. Man füllt mit letzterer in fein pulveriſirtem Zuſtande den halben Raum der Glasröhre, die andere Hälfte mit dem Löſungsmittel; nun fügt man an die Ausflußröhre mittelſt eines durchbohrten Korks eine durch wenige Tropfen Alkohol, den man zum Kochen gebracht hat, luftleer gemachte Glaskugel, und bringt den Apparat an einen kühlen Ort, oder erkaltet die Kugel mit naſſer Leinwand. In wenigen Minuten iſt die Extraction bei ſo kleinen Quantitäten vollendet.

Bei dieſer Ausziehung iſt es oft vortheilhaft, die auf einander folgenden Flüſſigkeiten beſonders aufzuſammeln, da in den erſtern mehr concentrirten oft ganz andere Subſtanzen (nehmlich die löslichſten) als in den letzteren ſich befinden, wodurch oft allein ſchon eine Trennung der verſchiedenen Stoffe wenigſtens im Groben von einander erhalten werden kann, und die weitere Bearbeitung der erhaltenen Extracte mit Alkohol, Aether, weniger Aufwand von dieſen Löſungsmitteln erfordert.

447. **Wichtigkeit der Rückſicht auf die auszuziehenden Theile. Congruenz des Stoffigen mit dem eigenthümlichen Gebilde (Syſtem, Organ, Gewebe).**

In den organiſchen Körpern iſt die Form zugleich der Ausdruck des Stoffs, beide ſind wechſelſeitig durch einander bedingt. Wo eine eigenthümliche Bildung ſich darbietet, kann man auch ein eigenthümliches Stoffverhältniß annehmen. Man kann den Satz in der größten Ausdehnung behaupten, daß jede beſondere Pflanzenart, jeder beſonders gebildete Haupttheil (Syſtem) jeder Art (Wurzel, Stengel, Stiel, Blatt, Blüthe, Frucht, Saamen), jedes beſondere Hauptorgan dieſer Syſteme (Rinde, Baſt, Holz in der Wurzel, im Stengel u. ſ. w.), endlich jedes beſondere Gewebe eines ſolchen Organ's (Zellgewebe, Spiralgefäße, Treppengänge u. ſ. w.), ihre Stoffe nach dem eigenthümlichen Typus ihrer Organiſation bereiten, und in jedem beſondern Theile ſich beſonders modificirte Subſtanzen befinden *).

*) Vgl. die weitere Ausführung dieſer Anſichten im VI. oder Supplementbande zu meinem Syſteme der Mat. medica von S. 7. an; auch an verſchiedenen andern Orten, z. B. S. 99. 267.

Es iſt daher für die iſolirte Darſtellung derſelben ſehr wichtig, der chemiſchen Analyſe gleichſam die anatomiſche Zergliederung vorangehen zu laſſen, und die Organe, Gewebe, vorher ſo viel möglich von einander zu trennen, und jedes beſonders auszuziehen, damit man nicht neue Verbindungen beim Ausziehen erhalte, die im Pflanzen- oder Thierkörper ſelbſt noch nicht exiſtirten. Bei Wurzeln, Stengeln, iſt es vortheilhaft, Rinde, Baſt, Holz, jedes für ſich zu extrahiren, bei Früchten die Schale, das Mark, bei Saamen die Cotyledonen und den Embryo u. ſ. w. Da in der fortſchreitenden Entwickelung der organiſirten Körper, insbeſondere der Pflanzen, die Stoffe dieſelben Metamorphoſen, wie die Formen durchgehen, die Wurzel z. B. unſtreitig ein anderes Stoffverhältniß zeigt vor der Stengelbildung als nach der Stengelbildung u. ſ. w., die Frucht ſich in Rückſicht auf ihre Beſtandſtoffe immerfort modificirt, ſo wie die Saamen in ihrer Reifung fortſchreiten, ſo erſcheint allerdings das Geſchäft der chemiſchen Analyſe auf dieſem Gebiete ein faſt unbegränztes, und was bis jetzt geleiſtet worden, iſt nur als ein unbedeutender Anfang zu betrachten. Wenn eben darum mit jeder tiefer eingreifenden Analyſe und beſonders bei jeder umfaſſendern Vergleichung der neu dargeſtellten Materialien mit den bereits bekannten ſich die Anzahl derſelben mit jedem Jahre vervielfältigt, und die Namengebung in Verlegenheit durch den großen Reichthum geräth, ſo darf doch auch nicht außer Acht gelaſſen werden, daß die Aehnlichkeiten das verſchiedene auch wieder zuſammen bringen, und daß ſo wie in der Form, ſo auch in der Stoffbildung der beſondern (ſpecifiſchen) Typen allgemeinere (generiſche) zum Grunde liegen, um deren Erkenntniß es hiebei vorzüglich zu thun ſeyn muß.

448. Qualitative und quantitative, präparative und definitive Analyſe.

Auch hier wie bei den Mineralanalyſen hat man eine qualitative und quantitative Analyſe, eine vorbereitende und definitive zu unterſcheiden. Bei der qualitativen und als ſolcher bloß präparativen Analyſe iſt es zunächſt nur um die Ausmittelung des Daſeyns gewiſſer Subſtanzen zu thun, um darnach der eigentlichen quantitativen Analyſe ihre beſtimmte Richtung geben zu können. Dieſe qualitative Analyſe findet hier faſt ausſchließend nur auf dem naſſen Wege ſtatt, indem ſie wäſſerige, geiſtige oder ätheriſche Auszüge der zu zerlegenden Pflanzentheile bereitet, und dieſe nun mit den angemeſſenen Reagentien unterſucht. Die Ordnung der Unterſuchung iſt auch hier, daß man erſt diejenigen Reagentien anwendet, welche gleichſam erſt den Klaſſenkarakter beſtimmen, und dann zu denjenigen fortſchreitet, welche immer mehr und mehr ſpecificirte Beſtimmungen der im Aufguſſe enthaltenen Subſtanzen anzeigen. Das Löthrohr iſt bei dieſer präparativen Analyſe ſo gut wie von gar keinem Gebrauch, wenn wir etwa die Subſtanzen ausnehmen, die, wenn gleich in organiſirten Körpern vorkommend, doch im weſentlichen ſchon mehr durch bloß chemiſche Kräfte gebildet ſind, und den Karakter der Mineralſalze an ſich tragen (wie z. B. ſteinige Concretionen, vorzüglich in den Nieren, der Blaſe).

449. Quantitative Analyſe der organiſirten Körper und ihrer organiſchen Theile in ihrem Unterſchiede von der quantitativen Analyſe der Mineralkörper. Gebrauch der Reagentien

zur Unterſcheidung der einzelnen Subſtanzen. Reagentien aus den organiſchen Reichen.

Bei der eigentlichen quantitativen Analyſe iſt der Hauptzweck die ſogenannten näheren Materialien, ſo wie ſie in dem organiſirten Körper als ſchon gebildet und für ſich beſtehend angenommen werden können, iſolirt für ſich darzuſtellen. Da ſich hier nicht dieſelben Beſtandtheile wiederholen, wie in den Mineralkörpern, wo z. B. Kieſelerde, Kalkerde, Thonerde, Salzſäure, Silberoxyd u. ſ. w. immer als dieſelben mit allen ihren Eigenſchaften in den verſchiedenſten Körpern vorkommen, ſo entbehrt dieſe Analyſe auch den großen Vortheil, durch Ausſcheidung eines Stoffs in Verbindung mit einem andern denſelben ſowohl ſeiner Qualität als Quantität nach mit Sicherheit zu beſtimmen, wie dieß beinahe für jeden Miſchungstheil eines Mineralkörpers gilt. Jedes Harz, jedes Gummi, jedes fette Oel eines Pflanzentheils muß rein hingeſtellt werden, eben weil es in jeder Pflanze ein beſonderes iſt, um ſeine beſondern Eigenſchaften erkennen zu können. Dieß erfordert weitläufige Arbeiten, da im Durchſchnitte die Abtrennungen der einzelnen Subſtanzen nicht durch mächtige Wahlverwandtſchaften gegen gewiſſe Fällungsmittel vorzugsweiſe vor andern bewirkt werden können, und wo dieß auch der Fall iſt, doch die neue Verbindung jedesmal wieder zerlegt werden muß. Da die Eigenthümlichkeit eines jeden ſo dargelegten Stoffes ſich vorzüglich nur durch ſein Verhalten gegen mannichfaltige Reagentien ergiebt, ſo iſt dieſe Prüfung bei jeder Zerlegung einer neuen Pflanze und ihrer Theile, der feſten ſowohl als flüſſigen (Säfte), von neuem erforderlich, um eine genaue Karakteriſtik derſelben zu erhalten. Dadurch erhält der Gebrauch der Reagentien einen ungemeinen Werth und

Unentbehrlichkeit in den Analyſen der organiſchen Körper. Man hat dieſem Gebrauche bis jetzt noch bei weitem nicht den Umfang eingeräumt, den er geſtattet, und der nach der Natur des Gegenſtandes hier durchaus erforderlich iſt. Gewöhnlich ſchränkt man ſich auf den Gebrauch der Reagentien aus dem Mineralreiche ein, und wendet nur wenige Reagentien aus den organiſchen Reichen ſelbſt an. Aber gerade die Subſtanzen aus dieſen dienen einander am beſten wechſelſeitig zu Anzeigern, wie ſich dieß am deutlichſten aus den Unterſuchungen der *Chinarinden* ergiebt *). Hier eröffnet ſich noch ein weites Feld zu Entdeckungen, indem man für jeden beſondern Stoff des Pflanzen- und Thierreichs ſein ſpecifiſches Reagens noch aufzuſuchen hat. Welche Mannichfaltigkeit neuer unerwarteter Erſcheinungen ſich hiebei ergeben werde, kann man ſchon aus der merkwürdigen Wechſelwirkung der Jode und Stärke, des Kaffeeſtoffs und Eiweißes (in der Bildung des Kaffeegrüns **)), des Quajaks mit Kupfer und Blauſäure u. ſ. w. ermeſſen. Bei dieſer genauern vielſeitigern Unterſuchung durch Reagentien wird ſich ohne Zweifel die Zahl der *Pflanzenſäuren* ungemein vermehren, da zwei Säuren bei der gewöhnlichen Prüfung, ob ſie überhaupt nur Niederſchläge mit dieſen und jenen Reagentien machen, als identiſch erſcheinen können, wenn ſie gleich in der That doch verſchieden ſind, wozu die der *Kleeſäure* ſo nahe verwandte *Lactucſäure* †) einen merkwürdigen Beleg

---

*) Vergl. den erſten Supplementband oder Band VI. meines Syſtems der Mat. medica. S. 369.

**) Erſter Supplementband u. ſ. w. S. 304.

***) Ebendaſ. S. 348.

†) Syſtem der Mat. med. VI. S. 502.

giebt. — Eine beſondere Schwierigkeit für die genaue quantitative Beſtimmung liegt noch in der Unſicherheit der Austrocknung. Bei den Mineralanalyſen läßt ſich die Temperatur der Austrocknung genau beſtimmen, und da man gewöhnlich Glühhitze anwenden kann, alles anhängende Waſſer vollſtändig verjagen. Bei den Beſtandtheilen der organiſchen Körper muß dieſe Austrocknung mit großer Vorſicht geſchehen, weil ſie in einer etwas höher getriebenen Temperatur ſo leicht zerſetzt werden. Die Folge iſt, daß gewöhnlich noch ein Antheil des Löſungsmittels in Verbindung damit bleibt, wodurch eine Gewichtszunahme veranlaßt wird.

450. Aufzeichnung der Analyſe eines Bildungstheiles aus den organiſchen Reichen.

Im Ganzen gelten für die Aufzeichnung und ſchriftliche Bekanntmachung einer ſolchen Analyſe ganz dieſelben Regeln, die bereits im erſten Bande §. 70. S. 388. für die Mineral-Analyſen angegeben worden ſind. Daß die Darſtellung ſolcher Analyſen durch die Beſchreibung der einzelnen mit Reagentien angeſtellten Verſuche und die damit gegebene Karakteriſtik der einzelnen Subſtanzen weitläuftiger ausfallen müſſe, als die Beſchreibung einer Mineral-Analyſe (wenn nicht etwa eine neu entdeckte Subſtanz zu karakteriſiren iſt), liegt in der Natur der Sache. Indeſſen gereicht den in dieſem Fache neuerlich bekannt gemachten Arbeiten eine ganz ungebührliche Weitſchweifigkeit *) doch zum gerechten Ta-

*) Ich erinnere z. B. an eine auf 112 Seiten ausgedehnte Beſchreibung der Analyſe des Sternanis von Meißner, im Almanach für Scheidekünſtler 1818 u. 1819. u. m. dergl., ſo volle Gerechtigkeit ich auch gerne der Genauigkeit dieſes geſchickten Chemikers wiederfahren laſſe.

del, indem eine Menge Sachen, die ſich von ſelbſt verſtehen, z. B. die Vorrichtung der Filter, Abwägung derſelben, Operation des Filtrirens u. ſ. w. weitläuftig beſchrieben ſind, auch in der Unterſuchung der Stoffe durch Reagentien einem Schlendrian gehuldigt wird, der gewöhnlich nur zu unbedeutenden negativen Reſultaten führt.

451. Beſtimmung der letzten Grundſtoffe der einzelnen nähern Materialien der Körper aus den organiſchen Reichen. Anwendung der Proportionenlehre zur Darſtellung dieſer Zuſammenſetzung.

Die Analyſe der Körper der organiſchen Reiche bleibt nicht bloß bei der Beſtimmung der näheren Materialien, welche ihre Zuſammenſetzung bilden, ſtehen, ſondern geht noch einen Schritt weiter, indem ſie noch die letzten elementaren Grundſtoffe derſelben, und das quantitative Verhältniß, in welchem ſie mit einander verbunden ſind, um jene näheren Materialien zu bilden, mit Genauigkeit zu beſtimmen ſucht. Sie ahmt in gewiſſer Hinſicht hierin die Analyſe der Mineralkörper nach, bei welcher man gleichfalls einigermaßen eine doppelte Art der Zerlegung unterſcheiden kann, nehmlich die Ausmittlung der näheren Beſtandtheile, durch deren Conflict gleichſam in einem letzten chemiſchen Acte die Bildung jener Körper zu Stande kam, und dann der entferntern Grundſtoffe, oder der elementaren Subſtanzen, welche in einem vorangegangenen chemiſchen Proceſſe jene ſchon zuſammengeſetzten Materien, welche wir vorzüglich in dieſem genetiſchen Sinne die näheren Beſtandtheile nennen, gebildet hatten. Sofern die chemiſche Analyſe dieſe entfernten letzten Grundſtoffe der nähern

Materialien aufſucht, weicht ſie in ihrem Verfahren weſentlich von derjenigen ab, durch welche dieſe ſelbſt aufgeſucht und dargeſtellt werden. Sie bedient ſich nehmlich der kräftigen Verwandtſchaften der wirkſamſten chemiſchen Stoffe, um das organiſche Band, welches dieſe Grundſtoffe zuſammenhält, zu zerſtören, vorzüglich des Sauerſtoffs, um dieſe Grundſtoffe in einfachen binären Verbindungen darzuſtellen, und ſie daraus ihrer Qualität und Quantität nach zu beſtimmen. Die weitere Ausführung dieſes Verfahrens wird am ſchicklichſten in dem ſpeciellen Theile ihren Platz finden. Man hat auch verſucht, die Zuſammenſetzung dieſer näheren Materialien aus ihren letzten Grundſtoffen nach der Proportionenlehre darzuſtellen, indem man nicht bloß die Zahl der Miſchungsgewichte oder ſogenannten Atome, mit welchen jeder Grundſtoff in die Miſchung eingeht, auf dieſe Weiſe zu beſtimmen in Stand geſetzt wurde, ſondern auch einfachere Verbindungsverhältniſſe dadurch herzuleiten ſuchte, daß man die letzten Grundſtoffe zu binären relativ aciden und baſiſchen nach ſehr einfachen Verhältniſſen mit einander verbunden vorausſetzte, die dann durch ihr Zuſammentreten gleichfalls in einfachen Proportionen die näheren Materialien ſelbſt gebildet haben ſollten. Dieſer Anſicht zufolge würden demnach die organ. Bildungstheile durch die nehmlichen Kräfte und nach denſelben Geſetzen ſich erzeugt haben, und ihre Miſchung in ganz übereinſtimmenden einfachen Formeln darſtellbar ſeyn, wie die anorganiſchen Subſtanzen. Dieſe Anſicht hat vorzüglich Döbereiner mit Scharfſinn für mehrere ſelbſt auf einer hohen Stufe organiſcher Bildung ſtehende nähere Materialien, wie z. B. ſelbſt für den Zucker — für die verſchiedenen Pflanzenſäuren, geltend zu machen geſucht (vgl. vorzüglich zur pneum. Chemie 3ter Theil). Ich

habe die Gründe, welche dieſer Anſicht entgegenſtehen, im VII. Bande meines Syſtems der Mat. med. S. 7—13 aus einander geſetzt, auf welches ich verweiſe; vgl. übrigens Berzelius Verſuch über die Theorie der chemiſchen Proportionen, Dresden 1820. S. 90 fg. Kaſtner in Schw. Journ. XXVI. S. 257. Deſſen Phyſik II. Bd. 294—296.

452. Gültigkeit gewiſſer allgemeiner Vorſchriften für die Analyſe der Mineralſubſtanzen, auch für die Körper der organiſchen Reiche.

Alles dasjenige, was im erſten Kapitel „von den analytiſchen Operationen im allgemeinen und den dabei nöthigen Geräthſchaften" *) über die wichtigſten bei der Analyſe vorkommenden Operationen, namentlich über Anwendung von Löſungs- und Auflöſungsmitteln, über Niederſchlagung, Filtration, Gewichtsbeſtimmung und die dabei nöthigen Geräthſchaften vorgetragen wurde, hat auch hier ſeine unbedingte Gültigkeit, und die einzelnen Beiſpiele, welche wir weiter unten von der Analyſe organiſcher Körper und ihrer Theile beibringen werden, werden die beſten Belege hiezu geben.

II. Abſchnitt.

Von den näheren Materialien, welche die Zuſammenſetzung der organiſchen Körper ausmachen, und ihren entfernten Grundſtoffen.

453. Wichtigkeit dieſer Kenntniß für die anzuſtellenden Analyſen.

Wenn man mit Erfolg bei Analyſe der organiſchen Körper und ihrer Theile zu Werk gehen will, ſo muß

*) Bd. I. S. 346 — 366.

man im allgemeinen ſchon mit der Kenntniß der Miſchung der bereits unterſuchten ausgerüſtet ſeyn, und namentlich aller der nähern Materialien, die aus ihnen bereits dargeſtellt worden ſind, damit man durch Vergleichung der durch irgend eine neue Analyſe dargeſtellten mit den bereits bekannten entſcheiden könne, ob man damit identiſche oder neue Subſtanzen gefunden habe. Auch giebt die Kenntniß der Eigenſchaften und chemiſchen Verhältniſſe dieſer nähern Materialien, beſonders ihres Verhaltens gegen die verſchiedenen Löſungsmittel, die beſten Regeln zu ihrer Abtrennung von andern an die Hand. Ich beſchränke mich indeſſen hier nur auf eine ſehr allgemeine Karakteriſtik, da ich in einem andern Werke *) bereits dieſen Gegenſtand, wenn gleich aus einem beſchränkteren Geſichtspunkte, ausführlich abgehandelt habe, und darauf um ſo eher verweiſen kann, da die Unterſuchungen organiſcher Körper doch vorzüglich nur Aerzte und Apotheker intereſſiren, denen dieſes Werk, oder jedes andere, welches einen ähnlichen Plan hat, nicht fremd bleiben darf.

Anmerk. Man hat in neuern Zeiten gerade dieſem Theile der analytiſchen Chemie eine größere Aufmerkſamkeit gewidmet. Gren's Handbuch der Pharmakologie (neue Auflage 1813. 2 Bände) und beſonders Schwarze's pharmakologiſche Tabellen, auch L. Gmelin's Handbuch der theoretiſchen Chemie, IIIter Band, enthalten die dahin gehörigen Thatſachen mit Sorgfalt und Sachkenntniß geſammelt. Außerdem geben John's chemiſche Tabellen der Pflanzen-Analyſen, Berlin 1814. und chem. Tabellen des Thierreichs, Berlin 1814. eine genügende Hinweiſung auf die Quellen, aus welchen man weiter ſchöpfen kann. Neuerlich hat auch D. Runge

*) Syſtem der Materia medica nach chem. Principien. Leipzig 1808 — 1824. VII. Bände. 8.

ein Journal für phytochemiſche Entdeckungen begonnen, wovon bereits die 2te Lieferung, Berlin 1821. erſchienen iſt, das indeſſen bis jetzt mehr verſprochen als geleiſtet hat.

Erſtes Kapitel.

Von den nähern Materialien der Körper des Pflanzenreichs.

Erſte Abtheilung. Von den allgemeiner verbreiteten nähern Materialien des Pflanzenreichs.

454. Rechtfertigung dieſer Unterſcheidung.

Es könnte ſcheinen, daß ich mit mir ſelbſt in Widerſpruch komme, wenn ich die näheren Materialien des Pflanzenreichs (und alles was hier geſagt wird, gilt aus denſelben Gründen auch für die Thierkörper) in zwei Klaſſen, nehmlich derjenigen, welche mehr allgemein verbreitet ſind, und derjenigen, welche einzelnen Pflanzenarten oder Pflanzengeſchlechtern ausſchließend zukommen, unterſcheide, indem ich §. 447. die Behauptung aufſtellte, daß gleichſam jedes nähere Material in jeder Pflanzenart nach dem beſondern Typus ihres ſpecifiſchen Lebens eigenthümlich modificirt ſey, und es in dieſem Sinne gleichſam nur ausſchließend nähere Materialien der 2ten Klaſſe gebe; indeſſen hat dieſer Unterſchied inſofern doch Realität, daß es nähere Materialien giebt, auf deren Abänderung das beſondere Leben der einzelnen Pflanzenarten weniger Einfluß äußert, die in ihren wichtigſten und am meiſten karakteriſtiſchen Beſtimmungen in den verſchiedenſten Pflanzen ſich gleich ſind, und gleichſam dem Pflanzenleben im allgemeinen mehr angehören. Wo alſo die Aehnlichkeit mehr hervortritt und die Verſchiedenheit mehr die feinere Nüancirung betrifft,

da ſind wir berechtigt, die verſchiedenen Arten unter einem generiſchen Begriffe zuſammen zu faſſen, und ſo verſtehen wir daher unter den allgemeiner verbreiteten Materialien diejenigen, welche zwar in keinem Pflanzenindividuum oder keiner Pflanzenart durchaus identiſch, wie in einer andern, vorkommen, aber doch ſo wenig in einer großen Zahl von Pflanzenarten von einander abweichen, daß ſie als gleichartig angenommen werden können. Dieß gilt nun noch im engern Sinne vollends für diejenigen, welche ganz identiſch in verſchiedenen Pflanzen vorkommen, wenn ſie nehmlich in ihrer größten Reinheit dargeſtellt ſind, wie z. B. von einigen Pflanzenſäuren. Daß in der Gränzbeſtimmung zwiſchen beiden Klaſſen unvermeidlich einige Willkühr ſtatt finden werde, bedarf kaum der Erwähnung.

455. Aufzählung und kurze Karakteriſtik der allgemeiner verbreiteten nähern Materialien des Pflanzenreichs.

1) Gummi, Schleim, fade von Geſchmack, geruchlos, weiß oder gelblich, durchſichtig oder durchſcheinend, theils glänzend auf dem Bruche, in kaltem Waſſer auflöslich und dieſem eine ſchleimige Conſiſtenz mittheilend, im Alkohol und Aether unauflöslich, in der Hitze nicht ſchmelzbar, durch Salpeterſäure Milchzuckerſäure gebend.

2) Traganthſtoff (Baſſorin, Ceraſin), geſchmack- und geruchlos, trocken, ſchmutzig weiß, durchſichtig oder durchſcheinend, im kalten Waſſer zu einer durchſichtigen ſchlüpfrigen Gallerte aufſchwellend, welche ſich auch in einem großen Ueberſchuſſe deſſelben nicht auflöſt, durch längeres Kochen mit Waſſer in Gummi zu verwandeln, in der Hitze nicht ſchmelzbar.

3) Pflanzengallerte, geſchmack- und geruchlos, im heißen Waſſer leicht auflöslich, beim Erkalten eine

zuſammenhängende zitternde Maſſe bildend (noch nicht rein dargeſtellt).

4) Stärkmehl, fade von Geſchmack, geruchlos, vollkommen weiß von Farbe, undurchſichtig in Körnern erſcheinend, im kalten Waſſer unauflöslich, durch Kochen damit einen Kleiſter bildend, im Alkohol und Aether unauflöslich, in der Hitze nicht ſchmelzbar, mit aromatiſchem Geruch faſt wie Zucker ohne Flamme verbrennend, mit Jode eine blaue oder violette Farbe gebend, durch Kochen mit Schwefelſäure in Zucker zu verwandeln.

Unterarten:

a) Hordeine, auch im kochenden Waſſer nicht merklich auflöslich, ſonſt in den äußern Karakteren damit übereinſtimmend.

b) Inulin, in weißen oder gelblichweißen Körnern erſcheinend, in kaltem Waſſer unauflöslich, mit heißem Waſſer aber mehr eine ſchleimige als kleiſterartige Verbindung gebend, und beim Erkalten ſich beſonders bei concentrirter Löſung als ein mehliger, kryſtalliniſcher Staub abſondernd (zuerſt in der Alantwurzel, ſeitdem in mehrern Pflanzen gefunden, ſo z. B. im ausgepreßten Safte des Bitterklees, daher Menyanthin), mit der Jodine keine blaue Farbe gebend *).

c) Moosſtärkmehl, beim Erkalten eine Art von Gallerte bildend, doch mehr nach Art des Geronnenen der Milch.

5) Pflanzen-Eiweiß, im friſchen Zuſtande auflöslich im kalten Waſſer, bei Erhitzung deſſelben, ſo

---

*) Doch kann die Inuline bei ihrer Ausſcheidung aus dem Waſſer beim Erkalten gewöhnliches Stärkmehl mit minderweißer, und dann eine blaue Farbe mit der Jodine annehmen vergl. Tr. N. J. V. 2, 111.

wie durch Alkohol und ſtarke Mineralſäuren zu Flocken gerinnend, im getrockneten Zuſtande grauweiß durchſcheinend, im Waſſer unauflöslich, in der Hitze nicht ſchmelzbar, mit dem Geruch des Horns verbrennend, in ammoniakaliſche Fäulniß übergehend.

6) Emulſin oder Käſeſtoff der Pflanzenſaamen. Vorzüglich in den emulſiven Saamen — dem Pflanzen-Eiweiß in ſeinen Eigenſchaften ähnlich, aber durch freiwillige Zerſetzung keinen geſchwefelten Waſſerſtoff gebend.

7) Kleber, geſchmack- und geruchlos, bräunlichgrau, durchſcheinend, im friſchen Zuſtande dargeſtellt mit Waſſer verbunden zähe, in Fäden ziehbar, etwas elaſtiſch, im kalten Waſſer wenig löslich, in kochendem Waſſer ſich eher verhärtend als auflöſend, wie Horn verbrennend — kürzlich durch Behandlung mit Alkohol geſchieden in einen in demſelben beſonders in der Hitze auflöslichen Beſtandtheil — Glaiadine — von ſtrohgelber Farbe im trockenen Zuſtande, im Munde etwas brennend, von ſüßlich bitterm Geſchmack, — und Zymom — mehr graulich, in Eſſigſäure, beſonders in concentrirter, leicht auflöslich *).

Unterarten:

a) thieriſch-vegetabiliſche Materien der Hülſenfrüchte. Nicht ſo elaſtiſch wie der Kleber (namentlich des Weizens), ſich mehr wie Käſe zuſammenkneten laſſend, im Alkohol auflöslich.

b) Phytevma-Colla, in Waſſer leicht auflöslich, und daraus durch Galläpfeltinctur in Flocken fällbar;

---

*) Trommsdorf konnte jedoch aus dem Kleber dieſe beiden Stoffe nicht abſcheiden J. d. Ph. VI. I. 308.

c) Zumin oder Ferment, im trockenen Zuſtande bräunlichweiß, durchſcheinend, hornartig hart, geſchmacklos.

d) Zeine im Mehl des Mais, gelb wie Wachs, weich und bildſam, ohne Geruch und Geſchmack, in der Hitze ſchmelzbar brennend wie Brod, viel Kohle hinterlaſſend, im Waſſer unauflöslich, im Alkohol und auch im Schwefeläther auflöslich.

8) Zucker, von rein ſüßem Geſchmack, geruchlos, kryſtalliniſch, weiß, im Waſſer leicht, im kalten Alkohol ſchwer auflöslich, beim Erkalten ſich größtentheils wieder ausſcheidend, in der Hitze einen eigenthümlichen aromatiſchen Geruch verbreitend.

Unterarten:

a) Mannazucker, ſeidenartig glänzende Nadeln bildend, weniger ſüß, etwas ekelig von Geſchmack, im kalten Alkohol ſo gut wie unauflöslich.

b) Graswurzelzucker, eine große Menge Alkohol in einem ſtarren Zuſtand mit ſich verſetzend u. ſ. w.

c) Traubenzucker (Honigzucker, krümlicher Zucker), weiß, undurchſichtig in körnigen Maſſen kryſtall. viel weniger ſüß wie a.

9) Süßer Extractivſtoff*)? Von ſehr ſüßem

*) Die ganze Lehre vom Extractivſtoffe iſt noch nicht hinlänglich ins Licht geſetzt, wie man auch aus meiner Abhandlung über denſelben im 6ten Bde. meines Syſt. d. M. m. am beſten erſehen wird. Manche Art des Extractivſtoffs mag vielleicht noch weiter in andere nähere Materialien zerlegbar ſeyn, aber es heißt einer bloßen theoretiſchen Speculation zu viel einräumen, wenn man alle Arten von Extractivſtoff für Salze erklärt, welche aus einer Baſe und einer Säure beſtehen. Wem iſt es bis jetzt gelungen, in den von 1—8 aufgezählten näheren Materialien eine ſolche Zuſammenſetzung nachzuweiſen, und iſt die Analogie derſel-

Geſchmack, von brauner oder gelber Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur ſchmierig, im Waſſer und wäſſerigen Weingeiſt leicht auflöslich, im abſoluten Alkohol und Aether in mittlerer Temperatur faſt unauflöslich, Auflöſungen von Eiſenſalzen in ihrer Farbe nicht verändernd.

10) Bitterer Extractivſtoff. Von ſtark und rein bitterm Geſchmack, geruchlos, von gelber oder gelbbrauner Farbe, undurchſichtig oder durchſcheinend, ſchwierig in trockenem Zuſtande darzuſtellen, und Feuchtigkeit aus der Luft anziehend, im Waſſer und Alkohol, aber nicht im Aether auflöslich, Eiſenſalzauflöſungen braun färbend.

Unterarten:

a) Quaſſin, der reine bittere Stoff der Quaſſia (Syſtem der Mat. med. VII. 68.)

b) Glutianin. Bitterſtoff der rothen Enzianwurzel. Gelb, in Nadeln kryſtalliſirend, von kräftiger aromatiſcher Bitterkeit, in Alkohol und Aether leicht, im kalten Waſſer wenig auflöslich, ſich gegen Baſen einigermaßen wie eine Säure verhaltend, als gelber Dampf zu verflüchtigen und ſich an kalte Körper als Nadeln anlegend (a. a. O. VII. S. 76.)

c) Lupulin. Der eigenthümliche weißgelbliche Bitterſtoff der Hopfenſubſtanz im Waſſer, Aether und Alkohol auflöslich (a. a. O. S. 79. 80.)

d) Pikro Glycion. Der ſüßbittere Stoff der Dulcamara (ſ. unten und Syſt. der Mat. med. VI. 505.)

---

ben für nichts zu achten. Selbſt für den Gerbeſtoff, mit welchem und ſeinen verſchiedenen Arten Hr. Runge die neueſten Verſuche zum Erweiſe einer ſolchen Zuſammenſezzung angeſtellt, iſt dieſe ſo lange problematiſch, ſo lange die Baſen in ihrer Selbſtſtändigkeit nicht ausgeſchieden und dargelegt ſind, was Hr. Runge nicht gethan hat.

11) Kratzender Extractivſtoff, von einem eigenthümlichen ſcharfen, vorzüglich hinten im Halſe kratzenden, faſt ranzigen Geſchmack, geruchlos, von hellbrauner Farbe, im trockenen Zuſtande ſpröde, im Waſſer und Alkohol, nicht im Aether auflöslich, Eiſenſalzauflöſungen nicht verändernd *).

12) Gummichter Extractivſtoff, geſchmack- und geruchlos, graulich von Farbe, ſich leicht braun färbend, nicht ſpröde im trockenen Zuſtande, im Waſſer und wäſſerigen Weingeiſt, aber nicht im Alkohol und Aether auflöslich, durch oxydirte Salzſäure in reichlichen Flocken aus ſeiner wäſſerigen Auflöſung fällbar, Eiſenſalzauflöſungen nicht färbend.

13) Gerbeſtoff, von herbem, hintennach ſüßem Geſchmack, geruchlos, im ganz reinen Zuſtande weiß, aber gewöhnlich mit Färbeſtoff, beſonders rothem, auf's innigſte verbunden, im Waſſer und Alkohol, aber nicht im Aether auflöslich, die Auflöſung des thieriſchen Leims in Flocken, die ſich leicht zuſammenballen, fällend, die bis zur Farbenloſigkeit verdünnten Eiſenſalzauflöſungen theils blaugrün, theils grün färbend, und Niederſchläge darin bewirkend **).

---

*) Dieſer merkwürdige kratzende Extractivſtoff iſt ziemlich verbreitet — ich habe ihn namentlich auch in der Sarſaparillwurzel, und in der Wurzel des Carex arenaria gefunden.

**) Ich nehme Anſtand den Eiſen grünenden Stoff, oder das Siderochlorainon des Herrn Gieſe, als ein eigenthümliches näheres Materiale, und zwar in dieſer erſten Abtheilung aufzunehmen, weil es ſchwer iſt, in Rückſicht auf die Farbennüancen genaue Gränzen zu ziehen, und es einen Eiſen grünenden Gerbeſtoff giebt, der allerdings auch die Leimauflöſung trübt, während ich andere Arten des Eiſen grünenden Stoffs wegen ihrer ſonſtigen unterſcheidenden Eigenſchaften in die 2te Abtheilung verwieſen habe, wie z. B. den Kaffeeſtoff.

14) Extractiver Färbeſtoff (färbender Extractivſtoff), meiſtens von ſchwach herbem, oder auch ſüßlichem Geſchmack, geruchlos, in Maſſe von dunkler, als Pulver von lebhafter gelber, rother oder blauer Farbe, im Waſſer leicht auflöslich, und daſſelbe mit den jeder Art eigenthümlichen Farben ſtark tingirend, auch im wäſſerigen Weingeiſt, aber nicht im Alkohol, Aether und ätheriſchen Oelen auflöslich, Hauſenblaſenauflöſung nicht fällend, in der Wärme nicht ſchmelzbar.

15) Harziger Färbeſtoff, geſchmacklos, erwärmt zum Theil aromatiſch riechend, theils pulverig, oder vom Anſehen eines Hartharzes, oder auch mehr ſchmierig wie ein Weichharz, theils von gelber, theils rother, theils grüner Farbe, im Waſſer wenig oder gar nicht, ſehr leicht im Alkohol und auch im Aether und Oelen löslich. Hieher gehören namentlich:

das Orellin oder der dunkelrothe Färbeſtoff des Orleans, das Santalinin oder der rothe Färbeſtoff des rothen Sandelholzes, das Pſevdoalkannin oder der rothe Färbeſtoff der Anchusa tinctoria u. dergl. Das Hämatin oder Hämatoxylin, der rothe Färbeſtoff des Campecheholzes, macht gleichſam den Uebergang vom extractiven zum harzigen Färbeſtoff, da er in allen drei Löſungsmitteln auflöslich iſt.

16) Harz, theils geruchlos, theils von aromatiſchem Geruch, theils geſchmacklos, theils auch ſcharf, kratzend oder bitter von Geſchmack, im Waſſer ganz unauflöslich, leicht auflöslich im Alkohol, in der Wärme ſchmelzbar, ohne dabei eine Zerſetzung zu erleiden, mit Flamme verbrennlich.

Arten der Harze:

a) Reine Harze. α) Hartharze oder Halbharze, ſpröde, muſchlig auf dem Bruche, im Aether

unauflöslich; β) Weichharze oder Balſamharze, bei der gewöhnlichen Temperatur weich, ſalbenartig, an der Luft nicht eintrocknend, im Aether auflöslich; γ) Wachsharze, Chlorophyll oder Phytochlorainon, grünes Pflanzenwachs, iſt der Sitz der grünen Farbe der Blätter und Stengel der Pflanzen, im Alkohol, beſonders in der Hitze, und Aether löslich, durch ſeine ſehr permanente grüne Farbe ausgezeichnet;

b) Mit Gummi aufs innigſte verbundene Harze, ſogenannte Schleimharze, bilden mit dem Waſſer eine Milch, löſen ſich in Eſſig vollſtändig auf, ſind weich von Conſiſtenz, laſſen ſich durch Alkohol in Gummi und Harz zerlegen. Beſondere Unterarten ſind auch noch das Piperin (Syſtem VII. 180), das Quajak (III. 118).

17) Fettige Subſtanzen des Pflanzenreichs. Geruchlos, und im ganz reinen Zuſtande auch geſchmacklos, von flüſſiger bis zur feſten Conſiſtenz, im Waſſer unauflöslich, im Alkohol größtentheils unauflöslich, im Aether auflöslich, in der Wärme alle flüſſig, ohne Zerſetzung nicht zu verflüchtigen, mit Flamme verbrennlich.

a) Elaine, bei gewöhnlicher Temperatur flüſſig, mit Alkalien weiche Seifen bildend.

b) Stearine, in mittlerer Temperatur ſtarr, weiß, im Aether leicht auflöslich.

c) Cerin und Myricin, im kalten Alkohol unauflöslich, aus einer durch Siedhitze bereiteten Auflöſung jenes ſich in gallertartiger körniger Beſchaffenheit, dieſes in Flocken abſcheidend *), in einem großen Ueberſchuß

*) John giebt mit Unrecht als Unterſcheidungskennzeichen des Cerins und Myricins an, daß letzteres ſich weder im kalten noch heißen Alkohol auflöſe, erſteres nur dieſe Eigenſchaft beſitze.

von Aether auch in der Kälte auflöslich, in fetten und ätheriſchen Oelen leicht auflöslich.

18) Kaoutſchouk (elaſtiſches Harz), geſchmack- und geruchlos, im reinen Zuſtande weiß, an der Luſt leicht braun werdend, im Waſſer und Alkohol auch in der Wärme unauflöslich, im Aether auflöslich, nicht ſchmelzbar, bei Einwirkung der Flamme den Geruch nach verbranntem Horn verbreitend.

19) Aetheriſches Oel, von durchdringendem Geruch, von ſüßem, auch bitterm, gewöhnlich brennendem, zum Theil ſehr ſcharfem Geſchmack, in mittlerer Temperatur flüſſig, in der Siedhitze ohne Zerſetzung, in gewöhnlicher Temperatur durch allmählige Verdunſtung ſich verflüchtigend, in Waſſer nur in geringer Menge, im Alkohol und Aether leicht auflöslich, mit Flamme verbrennlich.

20) Kampher, von durchdringendem eigenthümlichem Geruch, ſcharfem, anfangs erwärmendem, dann kühlendem etwas bitterm Geſchmack, weiß, kryſtalliniſch, durchſcheinend, in gewöhnlicher Temperatur verdunſtend, im Sublimations-Apparate vor dem Schmelzen ſich verflüchtigend, im Waſſer nur wenig, im Alkohol und Aether leicht auflöslich, mit Flamme verbrennlich.

21) Säuren — meiſt von ſtark ſaurem Geſchmack, ohne Geruch, kryſtalliniſch, Lackmus röthend, Baſen neutraliſirend und damit Salze bildend.

a) Kleeſäure, den Kalk aus einer Gypsauflöſung niederſchlagend. (I. Bd. S. 121.)

b) Weinſteinſäure, mit dem Kalk, Baryt, Strontian im Waſſer unauflösliche Salze bildend, das Kali allen Säuren entziehend, und ein ſchwer auflösliches ſaures Salz (Weinſtein) damit bildend. (I. Bd. S. 126.)

'c) Citronenſäure, mit dem Kalk, Baryt, Strontian ſchwer aufloͤsliche Salze bildend, das Kali ſtärkern Säuren nicht entziehend, den Gyps nicht zerſetzend.

d) Aepfelſäure, mit Kalk, Baryt und Strontian leicht aufloͤsliche Salze bildend.

e) Gallusſäure, von etwas herbem, hintennach ſüßem Geſchmack, Kalk= und Barytwaſſer mit rother Farbe, Eiſen=Aufloͤſungen mit blauer Farbe fällend, mit Alkalien in gehoͤrig verdünntem Zuſtande braune Aufloͤſungen gebend, die ihre Farbe bald ins oliven= oder piſtaciengrüne verändern.

f) Benzoëſäure, mehr brennend ſcharf als ſauer von Geſchmack, ohne Zerſetzung zu verflüchtigen, in Verbindung mit Alkalien, die auch ſehr verdünnten Eiſenſalzaufloͤſungen hell roͤthlichbraun fällend *). (ſ. I. Bd. S. 130.)

g) Blauſäure, nicht in feſter Geſtalt dargeſtellt, hoͤchſt flüchtig, von durchdringendem, den Kopf einnehmendem Geruch nach bittern Mandeln, und einem ähnlichen nicht ſauren Geſchmack, mit Ammoniak verſetzt aus oxydo=oxydulirten Eiſen=Aufloͤſungen Berlinerblau niederſchlagend. — Freie, ganz unverbundene Eſſigſäure iſt bis jetzt in den Pflanzen nicht gefunden worden **).

---

*) Bloß dieſe Säuren finden ſich in mehrern Pflanzenarten aus ſehr verſchiedenen Ordnungen. Die übrigen Säuren, welche auf einzelne Pflanzenarten eingeſchränkt ſind, finden ihre Stelle beſſer in der 2ten Abtheilung.

**) Die nur durch die chemiſche Kunſt dargeſtellten, nicht in der Natur ſchon gebildet vorkommenden Säuren, wie die Oelſäure, Talgſäure, Margarinſäure, Kampherſäure, Korkſäure, Xanthogenſäure ꝛc. ſind hier dem Plane des Werks gemäß übergangen.

22) Holzfaſer, von fadigem Gewebe, weiß oder grau, ganz unauflöslich, Kieſelerde in ihrer Aſche hinterlaſſend.

Unterarten: Fungin, oder lederartiges Gewebe der Schwämme; Medullin, ſchwammiges Mark des Flieders, der Sonnenblumen; Suberin (Korkſubſtanz), durch Behandlung mit Salpeterſäure eine eigenthümliche Säure — Korkſäure — bildend.

23) Pollenin, gelbes, leichtes, zartes, geruch- und geſchmackloſes, in den drei Löſungsmitteln unauflösliches, leicht brennbares Pulver.

Zweite Abtheilung.

Von den mehr auf einzelne Pflanzenarten eingeſchränkten nähern Materialien.

456. Nähere Beſtimmung des Begriffs derſelben.

Wie rechnen hieher diejenigen näheren Materialien, die zu viel Eigenthümliches und Beſonderes haben, um unter eins von den 23 in der erſten Abtheilung aufgeführten Geſchlechtern gebracht werden zu können, und deren Vorkommen nur auf eine einzelne Pflanzenart, oder wenigſtens nur auf die zu einem und demſelben Pflanzengeſchlechte gehörigen Arten eingeſchränkt iſt. Zwar habe ich ſchon oben bemerkt, daß alle jene allgemeiner verbreiteten näheren Materialien in jeder Pflanzenart beſonders modificirt ſind, aber dieſe näheren Beſtimmungen laſſen doch immer noch die Hauptkaraktere des generiſchen Princips deutlich durchblicken. Wenn aber die ſpecif. Beſtimmungen ſtärker hervortreten, iſt man berechtigt, eine ſolche Subſtanz als eine eigenthümliche zu unterſcheiden und zu bezeichnen. Auch hier bleibt es indeſſen oft zweifelhaft, ob man nicht eine

ſolche Subſtanz vielmehr unter eines jener näheren Materialien bringen ſollte, ſo wie umgekehrt einige der oben angeführten, als Unterarten unter ihre Geſchlechter gebrachten näheren Materialien vielmehr in dieſer Abtheilung ihre Stelle finden ſollten. Ich habe hiebei dem dynamiſchen Karakter — dem Verhalten des Stoffes in der Wechſelwirkung mit dem lebendigen, insbeſondere dem kranken Organismus — einen entſcheidenden Einfluß eingeräumt, weil die Heilkräfte ſtets der Ausdruck des innern Weſens einer Materie ſind, und wo ſich dieſe eigenthümlich zeigen, auch der Schluß auf die Eigenthümlichkeit deſſelben gilt.

457. Aufzählung und kurze Karakteriſtik derſelben.

1) **Pflanzenalkalien oder Alkaloide.** Es iſt ſehr bemerkenswerth, daß keines der bis jetzt bekannten Pflanzenalkalien ſich als vollkommen identiſch in mehreren Pflanzenarten gefunden hat (etwa mit Ausnahme des Veratriums und des Cinchonins und Chinins), ſo daß man von ihnen behaupten kann, daß in ihnen ſich das Eigenthümlichſte und Beſonderſte des Lebens einer Pflanze gleichſam fixirt habe, wie ſie denn auch am häufigſten in den Früchten und Saamen der Pflanzen, in welchen das Specifiſche gleichſam ſein Maximum erreicht hat, vorkommen, und ſtets einen ausgezeichneten dynamiſchen Karakter haben. Es läßt ſich daher kaum zweifeln, daß noch viele ſolcher beſondern Alkaloide in der Folge entdeckt werden dürften, denen aber auch, wie es ſcheint, eben ſo mannigfaltige, beſonders modificirte Säuren entgegenſtehen, und mit dieſen Alkaloiden theils zu baſiſchen, theils neutralen, theils ſauren Salzen verbunden ſind.

Der allgemeine Karakter dieſer Pflanzenalkalien iſt: alkaliſche Reaction auf Pflanzenpigmente, doch vorzüglich nur auf die empfindlichern, wie Rhabarber und Fernambuk-Papier, und ganz allgemein Wiederherſtellung der blauen Farbe des gerötheten Lackmuspapiers — weiße Farbe — Kryſtalliſirbarkeit — Vermögen, Säuren zu neutraliſiren, und damit Salze zu bilden, doch im Ganzen mit ſehr geringer Sättigungskraft, ſchwere Auflöslichkeit im Waſſer, viel größere Auflöslichkeit im Alkohol, Unverdunſtbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur, Unfähigkeit, durch Waſſerdünſte verflüchtigt zu werden. Auch ſcheinen ſie ſämmtlich aus ihrer Auflöſung in Eſſigſäure durch Galläpfeltinctur niedergeſchlagen zu werden.

Einzelne Arten:

a) Picrotoxin oder Coccolin-Alkaloid des Menispermum Cocculus — in 4ſeitigen Priſmen kryſtalliſirend, ſehr bitter, im heißen Waſſer, Alkohol und Aether auflöslich.

b) Strychnin, in den Krähen-Augen und der Ignatiusbohne — in zarten Priſmen kryſtalliſirend — höchſt bitter — wenig im Alkohol und faſt nicht im Waſſer löslich — leicht löslich im Aether und in Oelen — mit der Salpeterſäure rothe Salze bildend.

c) Brucin, in der unächten Anguſturarinde, in geſchobenen 4ſeitigen Säulen kryſtalliſirend, ſehr bitter, in 580 Theilen kalten Waſſers auflöslich (das im Waſſer auflöslichſte Alkaloid).

Alle drei bringen tetaniſche Krämpfe hervor, und äußern keine eigentlich betäubende und ſchmerzſtillende Wirkung.

d) Sabadillin, Veratrin, in einigen Arten des Veratrum und auch im Colchicum, pulverig, faſt ganz unauflöslich im Waſſer, Aether und Terpentinöl, ſehr leicht auflöslich im Alkohol, geruchlos, aber aufs heftigſte zum Nießen reizend, von einem ſcharfen, beſonders im Halſe brennenden Geſchmack*).

e) Morphium, in 4ſeitigen rechtwinkligen Prismen kryſtalliſirend, geruchlos, im Eſſig aufgelöſt widrig bitter, im Alkohol ziemlich leicht, im Aether ſehr leicht auflöslich, im Waſſer faſt unauflöslich;

f) Atropin oder Atropium, aus der Atropa Belladonna, in Prismen kryſtalliſirbar, im Waſſer, kalten Alkohol und Aether wenig löslich (?).

g) Daturium, aus Datura Strammonium, faſt wie Morphium kryſtalliſirend, im Waſſer und kalten Alkohol faſt unauflöslich, geruch- und geſchmacklos, mit den meiſten Säuren kryſtalliniſche Salze (mit der Eſſigſäure ein zerfließliches) bildend.

h) Hyoscyamin, aus dem Samen des Hyosciamus niger noch nicht in ſeiner völligen Reinheit dargeſtellt, im trockenen Zuſtande etwas zähe, weiß, im Waſſer und Alkohol gleich gut auflöslich, von ſüßlich betäubendem Geruch und einem ſehr bittern Geſchmack.

Dieſe drei Alkaloide f. g. h. kommen dem Morphium ſehr nahe, ſie theilen mit ihm ſämmtlich die narkotiſche Kraft, und das Vermögen, die Pupille zu erweitern. Ihre Eigenthümlichkeit iſt jedoch noch nicht durch hinlänglich wiederholte Verſuche außer Zweifel geſetzt (vergl.

*) Wenn ſich die Identität des Veratrins in mehrern Pflanzenarten aus verſchiedenen Ordnungen vollkommen beſtätigt, ſo würde es in die erſte Abtheilung zu verweiſen ſeyn.

mein Syſtem der Mat. med. VI. S. 490 — 500 und VII. Bd. S. 300.)

i) Digitalin, das eigenthümlich wirkſame Princip des rothen Fingerhuts, nicht kryſtalliniſch, im Waſſer und Alkohol auflöslich, ſehr bitter, die Schnelligkeit des Pulſes auffallend vermindernd.

k) Solanin, aus den Beeren des sol. nigrum, und Dulcamara, weiß, pulverig, geruchlos, von ſchwach bitterm, zugleich ekelhaftem Geſchmack, noch vor der Siedhitze des Waſſers ſchmelzend, im kalten Waſſer und Aether faſt unauflöslich, im Alkohol leicht löslich.

l) Delphinin oder Delphinium, aus den Saamenkörnern von Delphinium staphiasagria, faſt unauflöslich in der Kälte im Waſſer, Alkohol und Aether, in Terpentinöl auflöslich, beim Erhitzen mit fetten Oelen einen ſehr ſcharfen betäubenden Geruch verbreitend.

m) Daphneum oder Daphneolin, aus mehrern Arten der Daphne, namentlich der Rinde der Daphne alpina, in glänzenden gräulichen Blättchen kryſtalliſirend, von ſcharfem, bitterm Geſchmack, ohne Geruch, im Waſſer und Alkohol auflöslich.

n) Cinchonin vorzüglich aus der braunen Chinarinde in feinen weißen durchſichtigen Nadeln kryſtalliſirend, geruchlos, in ſeinen Auflöſungen von ſehr kräftigem bitterm Chinageſchmack, 5500 Theile Waſſer zu ſeiner Auflöſung in gewöhnlicher Temperatur fordernd, von kochendem 2500 Theile, im Alkohol leicht, weniger leicht im Aether auflöslich, nicht merklich verbrennlich, unter Verbreitung eines ranzigen Geruchs ſich zerſetzend, mit der Schwefelſäure ein Salz bildend von glasglänzenden, rectangulären, durchſichtigen Säulen, das bei einer Hitze von etwas über 100° Cent. wie Wachs zur rothbraunen Perle ſchmilzt.

o) Chinin vorzüglich aus der Königschinarinde darſtellbar mit dem Cinchonin in den meiſten Eigenſchaften übereinſtimmend, aber leichter als dieſes im Waſſer und Alkohol auflöslich, mit Schwefelſäure ein Salz in anſehnlichen 4ſeitigen Blättern und Säulen von Perlmutterglanz und von ſaurer Reaction, aber von ſehr bitterm Geſchmack, bildend, auch mit der Phosphorſäure ein kryſtalliſables Salz bildend, während das Cinchonin ein zerfließliches damit giebt (vergl. Syſt. der M. m. VII. S. 117 — 124.)

2) Säuren.

a) Atropiumſäure, in der Atropa Belladonna, ſehr ſauer, nicht kryſtalliſirbar, mit der Talkerde zu 6ſeitigen an der Luft beſtändigen Tafeln kryſtalliſirend.

b) Aconitſäure, in Dodecaëdern mit kugliger Fläche kryſtalliſirend, mit Baryt im neutralen Zuſtande ein unauflösliches Salz bildend, das in einem Ueberſchuſſe von Barytwaſſer auflöslich iſt.

c) Carthaminſäure, aus dem Carthamus tinctorius, mit Alkalien weiße Salze bildend, die durch ſtärkere Säuren ſchön roth gefärbt werden.

d) Chinaſäure, aus den Chinarinden, ſehr ſauer, in Prismen kryſtalliſirbar, mit Kalk, Baryt auflösliche Salze bildend, Silber=, Queckſilber= und Blei-Auflöſungen nicht fällend.

e) Coniumſäure, aus Conium maculatum, unauflöslich im Alkohol(?) und Aether, die Kalkſalze zerſetzend, mit Baryt ein unauflösliches neutrales Salz bildend, das in einem Ueberſchuſſe von Barytwaſſer auflöslich iſt.

f) Ellagique Säure aus den Galläpfeln, pulverig, faſt geſchmacklos, ſehr ſchwer auflöslich im Waſſer, mit den Laugenſalzen ſchwer auflösliche Verbindungen bildend.

g) Igaſurſäure, in den Ignatiusbohnen, der Aepfelſäure ſehr ähnlich, ſich von dieſer vorzüglich dadurch unterſcheidend, daß ihre Verbindung mit Ammoniak die Eiſen- Silber- und Queckſilber-Salzauflöſungen nicht fällt, die blaue Farbe der Kupferauflöſung in die grüne verändert, und nach einiger Zeit die Abſcheidung eines graulichweißen Salzes veranlaßt.

h) Lackſäure (Stocklackſäure), blaßgelb, kryſtalliſirbar, doch Feuchtigkeit aus der Luft anziehend, ſauer, im Alkohol und Aether auflöslich, die Eiſenoxydſalze weiß fällend.

i) Lactucſäure aus dem Safte der Lactuca virosa und scareola, der Kleeſäure ſehr ähnlich, aber ſich dadurch von ihr unterſcheidend, daß ſie mit Ammoniak neutraliſirt auch aus einer ſehr verdünnten Eiſenoxydſalzauflöſung einen grünen, in der Kupferauflöſung einen braunen Niederſchlag bewirkt, und mit der Talkerde ein ſchwer auflösliches ſaures Salz bildet.

k) Mekonſäure oder Mohnſäure, aus dem Opium, ſauer und etwas bitterlich, die Eiſenoxydſalzauflöſungen ſchön karmoiſinroth färbend.

l) Pilzſäure, in den Pilzen, vorzüglich Boletus Iuglandis, ſehr ſauer, nicht kryſtalliſirbar, mit Baryt und Kalk auflösliche Salze bildend, Eiſenſalze nicht fällend, das eſſigſaure Blei in Geſtalt des Hornſilbers fällend.

m) Ratanhiaſäure, (Krameriſche Säure) aus der Ratanhiawurzel, von ſtarkem, zuſammenziehendem

Geſchmack, mit Kalk, Baryt, Talkerde auflösliche kryſtalliſirbare Salze bildend, durch doppelte Wahlverwandtſchaft die Eiſenſalze gelb fällend.

Hierzu kommen nun noch folgende Säuren, die noch eine genauere Unterſuchung verdienen: n) die Sabadillenſäure in Sabadillſaamen (Syſtem der Mat. med. VII. 220.) o) die Säure im Saamen von Croton tiglium und in den Curcasſaamen (Syſtem VII. 49. und VI. 520.) p) die Rhabarberſäure (VII. 155 fg.), q) die Indigoſäure.

3) Anderweitige, nicht beſtimmt alkaliſch oder acid reagirende, auf einzelne Pflanzenarten eingeſchränkte nähere Materialien.

a) Alantkampfer, mehr als ein kryſtalliſirtes ätheriſches Oel des Alants zu betrachten, da er bei 108° Fahr. flüſſige Form annimmt.

b) Aſarin, aus der Wurzel des Asarum europaeum, dem Kampher im Anſehen ähnlich, von ſehr ſcharfem, dabei kampherartigem Geſchmack, aber viel weniger flüchtig als der Kampher.

c) Anemonenſtoff, aus mehrern Anemone-Arten, weiß, kryſtalliſirend in geſtreiften Prismen, in der Siedhitze des Waſſers flüchtig, geruchlos, von ſehr brennendem Geſchmack, im Waſſer nur ſehr wenig, im Alkohol beſonders in der Wärme leicht auflöslich, in ätheriſchen und fetten Oelen auch in der Wärme wenig auflöslich.

d) Aloëſtoff, aus der Aloë ausgezogen, braunroth, ſehr bitter, von Safrangeruch, im Aether unauflöslich, im Waſſer und Alkohol leicht auflöslich, die dunkelgelbe wäßrige Auflöſung wird durch Alkalien dunkelbraun gefärbt (dem bittern Extractivſtoffe beizuordnen).

e) Asparagin, aus dem ausgekochten Spargelſafte, kryſtalliniſch, weiß, durchſichtig, von kühlendem, Speichel und Ekel erregendem Geſchmack, im Waſſer durch Hülfe der Wärme leicht auflöslich, im Alkohol unauflöslich, in der Hitze einen durchdringenden Geruch verbreitend.

f) Capſicin, aus dem ſpaniſchen Pfeffer, dunkelgelbroth, dickflüſſig, bei gelinder Erwärmung dünnflüſſig werdend, von ſchwachem balſam. Geruch und Geſchmack, der aber in ein heftiges, anhaltendes Brennen übergeht, flüchtig, im Waſſer faſt unauflöslich, im Alkohol, Aether und ätheriſchen Oelen leicht auflöslich (den Weichharzen beizuordnen).

g) Chlorophyll (ſ. Harze).

h) Carthamin (ſ. Carthaminſäure).

i) Cytiſin, ein ekelhaft ſchmeckender Extractivſtoff im Cytiſus, auch in den Blumen der Arnica montana.

k) Calendulin in der Calendula officinalis (ſ. Syſtem der Mat. med. VII. 199.).

l) Curcumin (ſ. harziger Färbeſtoff).

m) Datiſcin, aus der Datisca cannabina, faſt geſchmacklos, weiche, halbdurchſichtige Kryſtalle bildend, im kalten Waſſer und Alkohol faſt unauflöslich, gegen Baſen ſich wie eine Säure verhaltend, in einer etwas höheren Temperatur als die Siedhitze des Waſſers ſchmelzend, in ſtärkerer Hitze aufſchwellend und einen unangenehmen Geruch verbreitend.

n) Daphneine. Aus der Rinde des Seidelbaſtes kryſtalliſirt in farbloſen Priſmen — im kalten Waſſer ſchwer auflöslich, leicht im kochenden, auch im Alkohol

und Aether, von ſchwach zuſammenziehendem und bit- term Geſchmack — durch Salpeterſäure in Kleeſäure zu verwandeln.

o) Enulin oder Inulin (ſ. Stärkmehl).

p) Emetine oder Emetin, aus der Brechwurzel, braunrothe Maſſe, aus durchſichtigen Schuppen beſte- hend, die Feuchtigkeit anziehend, von herbem, bitterm, aber nicht ekelhaftem Geſchmack, im Waſſer und Alko- hol, aber nicht im Aether auflöslich.

q) Elaterin, aus den Früchten der Eſelsgurke (Cucumis asinina), und zwar dem die Saamen umge- benden Safte, grünlich milde anzufühlen, unauflöslich im Waſſer, im Alkohol und Alkalien leicht auflöslich, mit einem gewürzhaften Geruche brennend, ſchon zu $\frac{1}{8}$ Gran heftig purgirend.

r) Erythrodonum, der färbende Extractivſtoff der Färberröthe (ſ. o.).

s) Glycion oder Glykyrrhizin, der eigenthümliche ſüße Stoff der Liquiritiawurzel, von ſehr ſüßem Ge- ſchmack, aus ſeiner Auflöſung im Alkohol in weichen elaſtiſchen Blättchen darſtellbar, im kalten Waſſer ſchwer, im heißen leicht auflöslich, aus ſeiner concentrirten Auf- löſung in Waſſer durch Säuren in Form einer Gallerte fällbar, im Aether unauflöslich.

t) Hämatine (ſ. Färbeſtoff).

u) Helleborin, aus der Wurzel des Helleborus hiemalis, gleichſam ein flüſſiges Harz, von unerträglich ſcharfem Geſchmack, erſt über der Siedhitze flüchtig, im Alkohol leicht auflöslich, die Eiſenauflöſungen ſchön purpurroth niederſchlagend.

v) Hordein (ſ. Stärkmehl).

w) Iſatin oder Indig (gefärbter), durch Sublimation aus dem im Handel vorkommenden Indig erhalten, in dunkelrothen halbmetalliſch glänzenden Nadeln erſcheinend, welche ein blaues Pulver geben, geſchmack- und geruchlos, im Waſſer, kalten Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Fetten unauflöslich, im Feuer nicht ſchmelzbar, ſondern ſich faſt unzerſetzt in purpurrothen Dämpfen verflüchtigend.

x) Kaffeeſtoff, aus den Kaffeebohnen, hornartig, von gelbbrauner Farbe, von nicht unangenehmem bittern Geſchmacke, im Waſſer und wäßrigen Weingeiſt, aber nicht im Alkohol und Aether auflöslich, auch ſehr verdünnte Eiſenauflöſungen grasgrün färbend.

y) Nicotianin, Tabakſubſtanz, aus dem Tabaksſafte, weiß, ölartig, im Waſſer wenig, im Alkohol leicht auflöslich, flüchtig, auf glühenden Kohlen einen unerträglichen ſcharfen Tabaksgeruch verbreitend. (Vgl. Syſtem der Mat. med. VII. 309.)

z) Olivil, aus dem Gummi des Oelbaums, ein weißes glänzendes, dem Stärkmehl ähnliches Pulver, oder glatte Nadeln darſtellend, geruchlos, von eigenthümlichem, etwas bitterm und gewürzhaftem Geſchmack, im kalten Waſſer, Aether, fetten und ätheriſchen Oelen unauflöslich, im Alkohol und auch im kochenden Waſſer auflöslich, bei 70° C. ſchmelzbar wie ein Harz.

aa) Opian, dem Morphium ſehr ähnlich (Syſtem der Mat. med. VI. S. 483.)

bb) Orellin (ſ. harziger Färbeſtoff).

cc) Polychroit, der färbende Extractivſtoff des Safrans, von intenſiv gelber Farbe, einem eigenthümlichen bittern Geſchmack, im Waſſer und Alkohol leicht, im Aether, ätheriſchen und fetten Oelen unauflöslich, die wäßrige orangegelbe Auflöſung wird durch Schwefelſäure blau, durch Salpeterſäure grün gefärbt.

dd) Rhabarberin oder Rhabarberſtoff, aus der Rhabarberwurzel, dunkelbraun, undurchſichtig, von eigenthümlich ekelhaft bitterm, kaum merklich zuſammenziehendem Geſchmack, und eigenthümlichem unangenehmen Geruch, im Waſſer, Alkohol und Aether auflöslich, die wäßrige gelbe Auflöſung wird durch Alkalien ſchön roth gefärbt *).

ee) Rheumin (Syſtem der Mat. med. VII. S. 155).

ff) Sarkokolla, von ſüßem Geſchmack mit bitterm Nachgeſchmack, halbdurchſichtig, einem Gummi ähnlich, im Waſſer und Alkohol, nicht im Aether auflöslich, das Waſſer ſchleimig machend, in der Wärme weich werdend.

gg) Scillitine, bitterer Extractivſtoff der Meerzwiebelwurzel (zum bittern Extractivſtoff zu rechnen).

vgl. Ueberſicht der neu entdeckten näheren Beſtandtheile der Körper des Pflanzenreichs, vom Herausgeber. In Trommsdorfs Almanach für Scheidekünſtler für 1822. S. 93.

Syſtem der Materia medica. Sechſter und ſiebenter Band. Leipzig, 1821 — 24.

III. Abtheilung.

Von den letzten Grundſtoffen der Pflanzenkörper und ihrer näheren Materialien.

458. Herrſchende Grundſtoffe.

Die letzten Grundſtoffe, welche in die Miſchung beinahe aller nähern Materialien des Pflanzenreichs ein-

*) Runge glaubt den färbenden Stoff der Rhabarber in eine Säure und Baſe zerlegt zu haben, indeſſen ſind die Verſuche nicht entſcheidend genug, da die Rhabarberſäure von ihm nicht iſolirt dargeſtellt worden iſt.

gehen, und von deren höchſt mannichfaltigem quantitativen Verhältniſſe die ſo vielfache Verſchiedenheit der nähern Materialien abhängt, ſind der Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff. — Verbindungen, die bloß aus zweien dieſer Grundſtoffe gebildet ſind, ſind viel ſeltener als die ternären Verbindungen daraus. Zu dieſen drei herrſchenden Grundſtoffen kömmt nun noch der Stickſtoff, der, ſo wie er mehr das Uebergewicht bekömmt, die Materialien des Pflanzenreichs denjenigen des Thierreichs nahe bringt. Noch ſeltener gehen Schwefel und Phosphor in die Miſchung der näheren Materialien als weſentliche Beſtandtheile ein. Döbereiner hat nach den Grundſtoffen, der Zahl, in welcher ſie mit einander verbunden ſind, und dem verſchiedenen quantitativen Verhältniſſe derſelben folgende 5 Klaſſen aufgeſtellt:

I. Kl. Subſtanzen, die bloß aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt ſind. CO. Nur die Kleeſäure könnte als eigentliches, nur durch organiſche Kräfte gebildetes Materiale hieher gerechnet werden — ſofern ſie jedoch für ſich ohne Waſſer nicht beſtehen kann, enthält ſie auch H.

II. Kl. Ternäre Verbindungen aus Kohlenſtoff, Sauerſtoff und Waſſerſtoff. CHO.

1) Acide Subſtanzen, mit mehr überwiegendem Sauerſtoff — die meiſten Pflanzenſäuren u. ſ. w.

2) Amphotere Subſtanzen. Zucker, Stärkmehl, mit einem gewiſſen Gleichgewichte der Grundſtoffe.

3) Baſiſche Subſtanzen. Alkohol, mit Uebergewicht der baſiſchen Grundſtoffe.

III. Kl. Binäre Verbindungen aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff. Die im engern Sinne verbrennlichen Subſtanzen des Pflanzenreichs. Die meiſten der von Döber. hieher gerechneten gehören aber unter Nr. 3 der 2ten Klaſſe.

IV. Kl. Acide Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Waſſerſtoff und Stickſtoff. Vorzüglich die Blauſäure.

V. Kl. Baſiſche Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Sauerſtoff, Waſſerſtoff und Stickſtoff. Vorzüglich die Pflanzenalkalien, Kleber, Eiweiß, Zumin u. ſ. w.

459. Untergeordnete Grundſtoffe. Metalle im Pflanzenreiche.

Die untergeordneten Grundſtoffe, welche ſowohl der Quantität nach ſehr wenig betragen, und auch auf die Beſtimmung der Eigenſchaften der näheren Materialien keinen bedeutenden Einfluß äußern, ſind vorzüglich die Alkali- und Erd-Metalle, die durch die Analyſe ſtets nur im Zuſtande von Oxyden, und gewöhnlich in Verbindung mit Säuren als Salze dargeſtellt werden, und als die fixen durch den Verbrennungsact nicht zu verflüchtigenden Subſtanzen die Aſche der Pflanzen ausmachen. Von Alkalien und Erden hat man bis jetzt in der Pflanzenaſche gefunden: Kali, Natron, Baryt (?), Kalk, Talkerde, Thonerde, Kieſelerde — von Oxyden der Metalle im engern Sinne: Eiſen-, Mangan- und Kupfer-Oxyd *). Ein nur in einigen Fucusarten vorkommender Grundſtoff iſt endlich noch die Jode.

*) In manchen Fällen mag dieſes letztere auch erſt durch Pulveriſiren der Pflanzenſubſtanz in meſſingenen Mörſern hinein gekommen ſeyn, wie ich noch neuerlich bei Unterſuchung der Wurzel des Polypodium Filix mas gefunden habe

Anhang.

Von den Salzen im Pflanzenreiche.

460. In gewiſſer Hinſicht verdienen noch mehrere Salze zu den näheren Materialien des Pflanzenreichs gerechnet zu werden, da manche Erſcheinungen beweiſen, daß ſie als ſolche im Pflanzenkörper ſchon voraus exiſtirt haben, indem ſie ſelbſt ſchon vollkommen kryſtalliſirt ausgeſchieden ſich in denſelben darſtellen. Solche Salze ſind theils die Verbindungen der verſchiedenen Pflanzenſäuren, theils mit mineraliſchen, theils vorzüglich mit vegetabiliſchen Baſen, theils auch die Verbindungen der Mineralſäuren mit mineraliſchen Baſen, die jedoch theils mehr nur als Fremdlinge in den Säften der Pflanzen ſich aufhalten, und ihrer Menge und Beſchaffenheit nach durch den Grund und Boden, auf welchem die Pflanzen wachſen, vorzüglich aber durch die verſchiedenen Düngungsmittel beſtimmt werden, theils, wenn ſie erſt in der Aſche vorkommen, durch den Einäſcherungsprozeß ſelbſt erſt gebildet worden ſind, wie namentlich die kohlenſ., phosphorſ. und ſchwefelſ. Salze. Von ſolchen Salzen hat man bis jetzt in den Pflanzenkörpern und ihren Säften, ſowohl friſch ausgepreßten als ausgeſchwitzten und an der Luft verhärteten, noch vor der Einäſcherung gefunden:

(ſ. u.). Doch will Herr Wilting in Hörter *) das Kupferoxyd bereits in ſeiner Garten-Erde und in andern Erdboden gefunden haben, und es ſoll eben ſo fein zertheilt (?) in den Pflanzenkörpern enthalten ſeyn, deren Saugröhren es mit dem Eiſen-Oxyd aufnehmen ſollen. In 60 Gr. Aſche von Chelidonium majus will er 0,50, und 60 Gr. der Aſche der Beeren von Solanum nigrum 0,65, und von Lycopodium clavatum ſogar 1,27 erhalten haben.

*) Trommsd. N. J. VI 1. 318.

1) ſaures kleeſaures Kali, 2) kleeſauren Kalk, 3) ſaures weinſteinſ. Kali, 4) weinſteinſ. Kalk, 5) äpfelſaures Kali, 6) äpfelſauren Kalk, 7) eſſigſ. Kali, 8) eſſigſauren Kalk, 9) benzoëſaures Kali, 10) benzoëſauren Kalk — ferner in denjenigen Pflanzen, in welchen ſich ein Alkaloid mit einer eigenthümlichen Säure zugleich findet, ſalzige Verbindungen beider mit einander — dann 11) ſchwefelſaures Kali, 12) ſchwefelſauren Kalk, 13) ſalpeterſaures Kali, 14) ſalzſaures Kali, 15) ſalzſaures Natron, 16) phosphorſaures Kali, 17) phosphorſauren Kalk, 18) phosphorſaure Talkerde. Sämmtliche Salze von 11 — 18, ſo wie kohlenſaures Kali, kohlenſaures Natron, kohlenſaurer Kalk und kohlenſaure Talkerde, finden ſich auch in den Aſchen der Pflanzen.

Zweites Kapitel.

Von den näheren Materialien der Körper des Thierreichs, und ihren entfernten Grundſtoffen.

Erſte Abtheilung.

Von den allgemeiner verbreiteten näheren Materialien der Thierkörper.

461. Aufzählung und kurze Karakteriſtik derſelben.

Die Thierkörper ſind im allgemeinen bei weitem nicht in dem Grade ein Gegenſtand chemiſcher Unterſuchung wie die Pflanzenkörper geweſen, und unſere chemiſche Kenntniß derſelben iſt daher noch ſehr fragmentariſch. In ihnen iſt auch überhaupt viel weniger Reichthum an eigenthümlich gebildeten Subſtanzen, und das materielle überhaupt vielmehr untergeordnet dem höheren dynamiſchen, das mehr in Bewegungs- und innern (pſychiſchen) Erſcheinungen ausbricht, während in der Pflan-

zenwelt die ganze Thätigkeit ſich faſt ausſchließend auf Stoffbildung beſchränkt. Auch hier gilt alles, was über die durch den eigenthümlichen Typus jeder beſondern Art erzeugten beſondern Modificationen jedes näheren Materials bei den Pflanzen geſagt wurde, im Ganzen gleichmäßig, doch in einem geringeren Grade, aus dem eben angeführten Grunde der geringeren Vielartigkeit der näheren Materialien der Thierkörper überhaupt. Man hat bis jetzt folgende mehr allgemein verbreitete Materialien unterſchieden, die in ihrer mannichfaltigen Vereinigung unter einander und mit Feuchtigkeit theils die verſchiedenen mehr ſtarren Gewebe, aus welchen die Organe der thieriſchen Körper zuſammengeſetzt ſind, theils ihre Säfte bilden.

1) Gallerte, faſt geſchmack- und ganz geruchlos, im ganz reinen Zuſtande weiß, feſt, durchſichtig, zähe und biegſam (Hauſenblaſe), im Waſſer in der Kälte, viel reichlicher aber durch Hülfe der Wärme auflöslich, beim Erkalten damit zu einer zitternden Maſſe von gleichförmigem Zuſammenhange gerinnend (1 Theil noch mit 150 Theilen Waſſer) durch Galläpfelaufguß zu einer unauflöslichen zähen Maſſe fällbar, eben ſo durch ſchwefelſ. Platin zu einer zähen braunen Maſſe, die durchs Trocknen pechſchwarz wird, von ätzender Sublimatauflöſung nicht merklich niedergeſchlagen werdend, im Aether und Alkohol nicht auflöslich *). — Eine mit andern Materien verunreinigte Abänderung der reinen Gallerte iſt der gewöhnliche Tiſchlerleim, der nur im kochenden Waſſer auflöslich iſt.

---

*) Einige Abänderungen derſelben, namentlich die Hauſenblaſe, löſen ſich jedoch im wäßrigen Weingeiſt auf.

2) Faſerſtoff, geruch- und geſchmacklos, im friſchen feuchten Zuſtande grauweiß, weich, elaſtiſch und ein fadiges Gewebe bildend, im getrockneten Zuſtande hart, ſpröde und von brauner Farbe, auch im feuchten Zuſtande unauflöslich im Waſſer, Alkohol, Aether und ätheriſchen Oelen, in der Wärme zuſammenſchrumpfend, durch verdünnte Salpeterſäure in der Kälte allmählig in eine der Gallerte analoge Subſtanz verwandelbar.

3) Eiweißſtoff, geruch- und faſt geſchmacklos, im friſchen Zuſtande im Waſſer auflöslich, durch Erhitzung, die ſogenannten Mineralſäuren, Alkohol und Aether aus ſeiner wäßrigen Auflöſung zu einem flockig häutigen Gerinſel fällbar, und in keiner dieſer Flüſſigkeiten auflöslich, wird aus ſeiner wäßrigen Auflöſung gleichfalls durch Galläpfelaufguß, beſonders aber durch oxydirtes ſalzſ. Queckſilber (ſelbſt bei 2000facher Verdünnung) niedergeſchlagen, im verhärteten Zuſtande auch im Waſſer unauflöslich. Der Käſeſtoff iſt eine Modifikation deſſelben, ſo wie die Grundlage des Hirnmarks, welche als geronnenes Eiweiß betrachtet werden kann, und der karakteriſtiſche Beſtandtheil der Gelenkſchmiere, der ſich vom gewöhnlichen Eiweißſtoff dadurch unterſcheidet, daß aus der Gelenkſchmiere, ſie ſey nun mit Waſſer oder Weingeiſt verdünnt und bis zum Sieden erhitzt, vegetabiliſche Säuren jene Subſtanz in Fäden niederſchlagen.

4) Thieriſcher Schleim, Mucus. Im trockenen Zuſtande iſt er hornartig, weiß, durchſcheinend, und wird dann faſt unauflöslich im Waſſer, Alkohol, Aether, im friſchen Zuſtande mit Waſſer verbunden (Hydrat) iſt er dagegen leicht auflöslich im Waſſer, giebt demſelben eine ſchlüpfrige, ſchleimige Conſiſtenz. Dieſe Auflöſung iſt geſchmack- und geruchlos, gerinnt nicht durch Erhitzen,

gelatiniſirt auch nicht, ſelbſt wenn ſie ſehr concentrirt wird, beim Erkalten, ſondern gleicht dann mehr einer ſehr conc. Auflöſung des arabiſchen Gummis, wird durch Galläpfelaufguß und oxydirtes ſalzſaures Queckſilber nicht, dagegen ſehr reichlich auch aus einer ſehr verdünnten Auflöſung in Flocken durch Bleiextract niedergeſchlagen.

5) Osmazom. Von etwas ſcharfem Geſchmack und eigenthümlichem Geruch wie Fleiſchbrühe, welche ihm ihren Geſchmack und Geruch verdankt, im trockenen Zuſtande braunröthlich, durchſichtig, etwas zerfließlich, im Waſſer leicht auflöslich, mit demſelben nicht gelatiniſirend, auch im Alkohol leicht auflöslich (daher thieriſcher Seifenſtoff genannt), durch Galläpfelaufguß fällbar.

6) Fettige Subſtanz des Thierreichs. Bei mittlerer Temperatur meiſtens ſtarr, bei Erhöhung der Temperatur noch vor der Siedhitze des Waſſers flüſſig werdend, im reinen Zuſtande von mildem Geſchmack und ſchwachem Geruch, ohne Zerſetzung nicht zu verflüchtigen, im Waſſer unauflöslich, zum Theil im kalten, zum Theil nur im kochenden Alkohol, faſt ſämmtlich im Aether auflöslich, mit Flamme verbrennlich. Sie begreift mehrere Arten unter ſich, die zum Theil nur auf einzelne Thiergattungen eingeſchränkt ſind, nehmlich:

a) Thieriſcher Talg im engern Sinne, mit der Pflanzenſtearine faſt ganz identiſch.

b) Thieriſches Oel im engern Sinne, mit der Elaine feſt identiſch.

c) Wallrath, Cetin, weiß, von kryſtalliniſchem Gefüge, bei 112° Fahr. ſchmilzt es, iſt im Waſſer und kalten Alkohol unauflöslich, in 150 Theilen kochendem Alkohol auflöslich, und fällt daraus beim Erkalten in kryſtalliniſchen Blättchen nieder, auch im Aether und Terpentinöl nur in der Wärme auflöslich.

d) Gehirnfett, weiß, kryſtalliſirt in kleinen ſeidenglänzenden Blättchen, ſchmilzt dickflüſſiger als Fett, wird nach dem Schmelzen braun, löſt ſich in 20 Theilen Alkohol von 0,815 in der Wärme auf, und fällt daraus in der Kälte kryſtalliniſch nieder, iſt auch im Aether und ätheriſchen Oelen löslich, hinterläßt nach dem Verbrennen freie Phosphorſäure in der Kohle, bildet mit geronnenem Eiweiß das Hirnmark.

e) Choleſterine, die eigenthümliche in Perlmutterglänzenden Blättchen kryſtalliſirte fettige Subſtanz der Gallenſteine, dem Wallrath ſehr ähnlich, doch löslicher im Alkohol und Aether.

f) Markfett.

g) Eieröl. Röthlichgelb, dickflüſſig, in der Kälte geſtehend, von eigenthümlichem Geruch, ſehr leicht ranzig werdend.

h) Färbendes Oel der Haare ꝛc. ꝛc.

7) Zuckrige Materie des Thierreichs — Milchzucker. Geruchlos, von ſchwach ſüßem Geſchmack, regelmäßige Parallelipipeden, die 4ſeitig zugeſpitzt ſind, bildend, weiß, durchſcheinend, hart, in 5 Theilen kalten Waſſers, in ſiedendem Waſſer leichter auflöslich, in Alkohol ganz unauflölich, durch Digeſtion mit Salpeterſäure eine eigenthümliche Säure, die Schleim- oder Milchzuckerſäure, liefernd.

8) Picromel, Gallenſtoff. Von ſehr bitterm Geſchmack mit ſüßlichem Nachgeſchmack, eigenthümlichem, etwas aromatiſchem Geruch und einer gelben oder gelbgrünen Farbe, im Waſſer und Alkohol auflöslich, im Aether unauflöslich, wird aus ſeiner wäßrigen Auflöſung durch die drei Mineralſäuren (nicht durch die Eſſigſäure) niedergeſchlagen, die damit eine harzähnliche

(fälſchlich für eigenthümliches Gallenharz gehaltne) im Weingeiſt auflösliche Verbindung geben, in der Wärme ſchmelzbar, bei der Deſtillation kein Ammoniak gebend.

9) Gelbe Gallenmaterie (?) von gelber Farbe, bitterm Geſchmack, in Waſſer, Alkohol, Aether, Oelen unauflöslich, in Alkalien auflöslich, aus derer Auflöſung Säuren ſie in Geſtalt grüner Flocken niederſchlagen.

10) Fettig harzige Subſtanz. Ohrenſchmalz, gelb oder braun, bitter, im Alkohol und Aether auflöslich. — Gelb färbendes Harz des Harnes. Im Waſſer unauflöslich, im Alkohol und Aether löslich.

11) Harnſtoff, im reinſten Zuſtande in vollkommen weißen, durchſichtigen, 4ſeitigen Priſmen, auch in 4ſeitigen Blättchen kryſtalliſirend, von einem friſchen, etwas beißenden Geſchmack, ohne Geruch, im Waſſer und Weingeiſt auflöslich, durch Salpeterſäure in glänzenden Blättchen daraus fällbar, im Aether unauflöslich, in der Wärme ſchmelzbar, bei der Deſtillation viel Ammoniak gebend.

12) Saamenmaterie (Spermatine). Von eigenthümlichem Geruch, ſcharfem, reizendem Geſchmack, nach ihrer unmittelbaren Ausſcheidung dickflüſſig, wird aber, auch in verſchloſſenen Gefäßen, innerhalb 20 Minuten ſehr dünnflüſſig, und nunmehr im Waſſer auflöslich (verhält ſich zum gewöhnlichen Schleim eben ſo wie die Gelenkſchmiere zum gewöhnlichen Eiweiß); durch die Verdunſtung wird ſie in eine durchſichtige, dem Pflanzengummi ähnliche Subſtanz verwandelt, welche im Waſſer nicht wieder auflöslich iſt, im Alkohol iſt ſie unauflöslich, hinterläßt beim Verbrennen eine Kohle mit freier Phosphorſäure.

13) Speichelſtoff. Der aus dem eingetrockneten Speichel durch Waſſer ausziehbare Beſtandtheil, dem Mucus ähnlich, aber darin verſchieden, daß er ſich auch nach dem Eintrocknen im Waſſer leicht auflöſt, und durch ſalzſaures Queckſilberoxyd und Galläpfelaufguß gefällt wird.

14) Blutroth. Von dunkelrother faſt ſchwarzer Farbe im getrockneten Zuſtande, friſch blutrothe Kügelchen bildend, im kalten Waſſer leicht auflöslich, die Auflöſung iſt dunkelbraun, undurchſichtig, von fadem, ekelhaftem Geſchmack, beim Erhitzen bis nahe zum Siedpunkte wird das Blutroth als eine dunkelbraune, geronnene Maſſe niedergeſchlagen, die bei längerem Kochen ſich zuſammenzieht, und ſich nicht mehr wie vorher durch Eſſig erweichbar zeigt; bläht ſich im offnen Feuer auf, entflammt ſich und hinterläßt eine poröſe Kohle, welche viel Eiſenoxyd in der Aſche hinterläßt.

15) Kothſtoff, graugrün, geruchlos, geſchmacklos, im Waſſer unauflöslich, an der Luft erhärtend, und mit einer ſchwarzen Kruſte ſich überziehend.

16) Thieriſche Säuren.

a) Harn- oder Steinſäure, weißliches Pulver, das ſich rauh anfühlt, geſchmack- und geruchlos, in 1720 kalten und 1150 kochenden Waſſers auflöslich, mit den Baſen eigenthümliche Salze bildend; Salpeterſäure löſt ſie auf, und die Auflöſung hinterläßt nach der Verdunſtung eine mehr oder weniger karmoiſinrothe Maſſe, bei der Deſtillation giebt ſie ein kryſtalliniſches ſaures Sublimat und Ammoniak.

b) Roſenfarbige oder Purpurſäure. Im ganz reinen Zuſtande in der Geſtalt eines hellgelben Pulvers erſcheinend, geſchmack- und geruchlos, im Waſſer und Alkohol unauflöslich, Lackmus nicht röthend, aber

die Baſen neutraliſirend, und mit den Alkalien, beſonders dem Ammoniak ſchön purpurrothe kryſtalliſirbare Salze bildend, welche mit dem Waſſer Auflöſungen von ſchöner Purpurfarbe bilden, im Feuer zerſetzt ſie ſich und giebt kohlenſ. Ammoniak, Blauſäure und ein wenig ölähnliche Flüſſigkeit.

c) Amniosſäure, in weißen glänzenden Nadeln kryſtalliſirbar, von ſchwach ſäuerlichem Geſchmack, im kalten Waſſer wenig auflöslich, im heißen Waſſer und Alkohol leicht auflöslich, bildet mit den Alkalien lösliche Salze, ſchlägt die ſalpeterſ. Blei-, Queckſilber- und Silber-Auflöſungen nicht nieder, bläht ſich auf glühenden Kohlen auf, ſchwärzt ſich und verbreitet den Geruch nach Ammoniak und Blauſäure.

d) Milchſäure, wenig bräunlich gefärbt, ſehr ſauer, im concentrirteſten Zuſtande ſyrupartig, nicht kryſtalliſirbar, bildet mit allen Baſen im Waſſer und großen Theils auch im Weingeiſt leicht auflösliche, zum Theil zerfließliche, zum Theil kryſtalliniſche, luftbeſtändige Salze, und giebt bei der Deſtillation Eſſigſäure.

Außerdem findet ſich in dem Harn vieler Thiere Benzoëſäure — auch kann man die Phosphorſäure und Eſſigſäure zu den wenigſtens in den Auswurfſtoffen bei vielen Thieren vorkommenden Säuren zählen *).

Zweite Abtheilung.

Von den auf einzelne Arten eingeſchränkten näheren Materialien des Thierreichs.

462. Aufzählung derſelben.

Ich begnüge mich hier mit einer kurzen Aufzählung derjenigen Subſtanzen, welche bis jetzt als eigenthüm-

*) Die nur durch Kunſt darſtellbaren, nicht in der Natur ſelbſt vorkommenden Säuren, wie die Butterſäure,

liche nur aus einzelnen Thierarten dargeſtellt worden ſind, indem ich mich, was das nähere Detail betrifft, in Anſehung der meiſten derſelben auf mein Syſtem der Materia medica beziehen kann.

I. Säugthiere.

1) Aetheriſches Oel des Bibergeils.
2) Eigenthümliches Fettwachs deſſelben (Caſtoreumfett).
3) Harz des Bibergeils.
4) Aetheriſches Oel des Moſchus (?)
5) Extractiver Stoff des Moſchus.
6) Moſchus-Säure.
7) Amberſtoff, oder Ambrafett.

II) Amphibien.

8) Gift der Viper, und anderer giftiger Schlangen.

III. Inſekten.

9) Scharfes blaſenziehendes Princip der Canthariden.
10) Ameiſenſäure.
11) Aetheriſches Oel der Ameiſen.
12) Gift der Bienen, Weſpen, Horniſſen.
13) Gift der Skorpione.
14) Honigzucker.
15) Cochenille Pigment.
16) Kermespigment.

IV. Mollusken.

17) Sepiaſtoff.

V. Zoophyten.

18) Schwammſubſtanz.

Delphinſäure, Bockſäure, Kuhſäure, Ziegenſäure, Amberſäure ſind dem Plane des Werkes gemäß hier übergangen.

463. Krankhafte Erzeugniſſe in Thier-
körpern.

Die krankhaften Erzeugniſſe in Thierkörpern hän-
gen häufig von bloßen Modifikationen der oben aufge-
zählten nähern Materialien ab, ohne als ganz neue ei-
genthümliche Subſtanzen aufgefaßt werden zu können;
ſie ſind ſtets aus mehreren nähern Materialien zuſam-
mengeſetzt, die auch, ohne ſelbſt eine Modifikation erlit-
ten zu haben, durch ihr verändertes quantitatives Ver-
hältniß zu ſolchen krankhaften Erzeugniſſen Veranlaſſung
geben können. Doch hat eine ſorgfältigere Unterſuchung
bereits einige ganz neue Materien in ſolchen krankhaften
Erzeugniſſen erkannt, und aus ihrer Verbindung mit
andern Materien ſolut dargeſtellt. Wir rechnen dahin:

1) den diabetiſchen Zucker. Aus dem Harne
der Harnröhrkranken darſtellbar, im ganz reinen Zu-
ſtande mit dem krümlichen Zucker (Honig-Zucker) über-
einſtimmend, weiß, undurchſichtig, in nicht ſehr fe-
ſten, halb kugelförmigen Maſſen kryſtalliſirend, im kal-
ten Weingeiſt nur wenig auflöslich.

2) Blaſen-Oxyd im reinen Zuſtande weiße, durch-
ſichtige Blättchen bildend, mit der Salpeterſäure zu fei-
nen Perlmutterglänzenden Nadeln, faſt wie Amianth-
fäden kryſtalliſirend durch einen Ueberſchuß derſelben zer-
ſetzt unter Gelb und dann Braunfärbung, in Kalilauge
auflöslich (Schw. J. N. R. X. 3. 280).

3) Erythrogen in einer krankhaft abgeänderten
hochpurpurrothen Galle eines an der Gallſucht ver-
ſtorbenen gefunden, von ſchön grüner Farbe, von einem
Geruche nach verdorbenen Fiſchen, ohne Geſchmack, in
rhomboidalen Parallelipipeden kryſtalliſirend, die durch-
ſichtig fettig anzufühlen und zähe ſind, bei 34° R. ölartig
zerfließend, bei 40° ſich verflüchtigend und einen Purpur-

rothen Dampf gebend, weder im Waſſer noch Aether, aber leicht im Alkohol löslich, in den Mineralſäuren ohne Zerſetzung in der Kälte löslich, dagegen in den Alkalien unauflöslich (Schw. N. F. VII. 123). Schon mehr zuſammengeſetzte Materien ſind der

4) Eiter, eine dickliche, gleichförmige, weißliche, aber weißgelbliche Flüſſigkeit von eigenthümlichem Geruch, und mildem Geſchmack, in Alkalien gleichförmig auflöslich, im Waſſer unterſinkend — iſt zuſammengeſetzt aus Waſſer, Eiſenſtoff, im aufgelöſten Zuſtande, Eiweißſtoff und einigen Salzen.

5) Auswurfſtoff in der tuberculöſen Lungenſucht im Waſſer unterſinkend, und zuſammengeballte kuglige Maſſen bildend, ein Theil mit 12 Theilen Waſſer verdünnt bildet mit 12 Theilen einer Löſung von kohlenſ. Kali eine Gallerte. — Zuſammengeſetzt aus modificirtem Eiweißſtoff, Gallerte, einem fetten Oele, milchſauren Salzen.

Dritte Abtheilung.

Von den entfernten Grundſtoffen der Thierkörper und ihrer näheren Materialien.

464. Herrſchende Grundſtoffe im Thierreiche.

Zu den 3 Grundſtoffen, welche vorzüglich die Pflanzenkörper und ihre näheren Materialien bilden, und die herrſchenden in dieſem Reiche ausmachen, tritt im Thierreiche noch der Stickſtoff hinzu, der in den meiſten der nähern Materialien der Thierkörper ſich findet, und ſie von den meiſten näheren Materialien des Pflanzenreichs weſentlich unterſcheidet. Nur in wenigen der nähern Materialien der Thierkörper ſcheint er gänzlich zu fehlen, wie namentlich in den meiſten fetten Subſtanzen

derſelben, im Picromel und in der zuckrigen Subſtanz. Außer dem Stickſtoff kommt aber auch der Phosphor in der Miſchung dieſer nähern Materialien mehr in Betracht, wie er denn namentlich im Gehirnmark und in der Saamenſubſtanz einen weſentlichen Beſtandtheil ausmacht. Der Schwefel ſcheint zwar nur dem Eiweiß anzugehören, da aber das Gebiet deſſelben in ſeinen verſchiedenen Modifikationen ſehr ausgebreitet iſt, ſo wird er dadurch gleichfalls von größerer Bedeutung in der thieriſchen Oekonomie.

465. Untergeordnete Grundſtoffe. Metalle und ihre Oxyde. Jodine.

Eine größere Rolle als im Pflanzenreiche ſpielt im Thierreiche das Eiſen, ſofern es einen weſentlichen Beſtandtheil des ſo weit verbreiteten Blutroths bildet. Die Gegenwart des Mangans iſt im Thierreiche noch nicht mit Beſtimmtheit nachgewieſen, ohngeachtet an ſeiner Anweſenheit nicht zu zweifeln iſt *). Außer dieſen beiden kommen keine eigentlichen Metalle im Thierreiche vor. Von Alkali- und Erd-Metalle finden ſich die nehmlichen in den Thierkörpern wie in den Pflanzenkörpern, doch auch bei Zerlegung von jenen haben ſie ſich uns bis jetzt nur als Oxyde und zwar meiſtens in Verbindung mit Säuren dargeboten, und ſie ſcheinen auch in den Thierkörpern weniger als eigentliche Metalle in die Miſchung der näheren Materialien einzugehen, als vielmehr im ſalzigen Zuſtande, vorzüglich in den Säften und abgeſonderten Flüſſigkeiten der Thiere, zu exiſtiren. In einigen Seethieren der niedrigſten Klaſſen (Schwäm-

*) Ermann will es im Blute der Schnecken (die in gewiſſer Hinſicht den Pflanzen ſchon näher ſtehen) gefunden haben. Johns Tabellen des Thierreichs. S. 134.

men) findet ſich, wie in den Meerpflanzen der niedrigſten Ordnung, Jodine.

Anhang.

466. Salze im Thierreiche. Aufzählung derſelben.

Außer den oben aufgezählten näheren Materialien der Thierkörper finden ſich in den Säften, beſonders in den zur Ausſcheidung beſtimmten Flüſſigkeiten derſelben, mannichfaltige Salze, die ſchon als vollkommen gebildet in denſelben angenommen werden können. Manche derſelben gehören weſentlich zu ihrer Miſchung, ſind auch wohl mehr zufällig, und hängen von der Nahrung mit ab, und gehen gleichſam nur als Fremdlinge durch den Organismus hindurch. Man hat namentlich bis jetzt folgende Salze in den Thierkörpern gefunden:

von ſchwefelſauren Salzen: ſchwefelſ. Kali, Natron, Ammoniak, Kalk;

von ſalzſauren Salzen: ſalzſaures Kali, Natron, Ammoniak, Kalk;

von kohlenſauren Salzen: kohlenſ. Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Bittererde;

von phosphorſauren Salzen: phosphorſ. Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Bittererde, und die Doppelſalze aus Ammoniak mit Natron und mit Bittererde;

von flußſauren Salzen: flußſauren Kalk, flußſaure Kieſelerde;

von milchſauren Salzen: milchſaures Kali, Natron, Ammoniak, Kalk;

von harnſauren Salzen: harnſaures Kali, Natron, Ammoniak;

von kleeſauren Salzen: kleeſauren Kalk;
von benzoëſauren Salzen: benzoëſaures Natron.

III. Abſchnitt.

Von den beſondern Regeln für die Analyſe der organiſchen Körper.

467. Wodurch dieſe Regeln beſtimmt werden.

Die allgemeinen Regeln für die Analyſe der Körper des organiſchen Reichs (und insbeſondere des Pflanzenreichs) bekommen nähere Beſtimmungen, theils durch die beſondere Beſchaffenheit dieſer Körper und ihrer organiſchen Theile, oder der Subſtanzen, welche durch ſie erzeugt ſind, theils durch die nähere Natur der Stoffe, welche man aufſucht und abſcheiden will, und zwar vorzüglich durch den doppelten Zweck, den man hiebei verfolgen kann, die Ausmittlung der näheren Materialien, oder der entfernten Grundſtoffe, aus welchen dieſelben zuſammengeſetzt ſind. Nach dieſen verſchiedenen Geſichtspunkten will ich die beſondern Regeln kurz entwickeln, und zwar halte ich es hier für das Zweckmäßigſte, dieſelben ſogleich an einzelnen Beiſpielen anſchaulich zu machen, die ich ſo gewählt habe, daß theils vom Einfachern zum Verwickeltern fortgeſchritten wird, theils die Mittel daraus erkannt werden können, wie alle jene näheren Materialien einzeln, und ſo viel möglich rein, für ſich dargeſtellt werden können.

Erſtes Kapitel.

Von den beſondern Regeln der Analyſe, durch welche die näheren Materialien, welche die Zuſammenſetzung eines organiſchen Körpers oder Theiles deſſelben ausmachen, dargelegt werden ſollen.

Erſte Abtheilung.

Von den beſondern Regeln, abhängig von dem beſondern Zuſtande und der beſondern Beſchaffenheit des organiſchen Theils ohne beſondere Rückſicht auf einzelne nähere Materialien.

A. Zerlegung der organiſchen Körper und ihrer Theile im friſchen Zuſtande.

468. Analyſe der friſchen Kartoffeln.

A. Unterſuchung der Kartoffeln in Hinſicht ihrer nähern Beſtandtheile.

1. 100 Theile vorher ſorgfältig gereinigter und in feine Scheiben zerſchnittener K. wurden einer mäßigen Stubenwärme ſo lange ausgeſetzt, bis ſie nichts mehr von ihrem Gewichte verloren. Sie hinterließen 23 Theile einer grauen, trockenen, mit Satzmehl überzogenen Subſtanz.

2. 16 Unzen dünn abgeſchälter Kartoffeln wurden zerrieben. Die Maſſe hatte eine milchige, etwas ins Röthliche ſpielende Farbe, und ſchäumte beim Umrühren ſehr ſtark — röthete ſtark Lackmuspapier — ſie wurde auf ein Sieb gegeben und ſo lange mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, bis ſich aus der ablaufenden Flüſſigkeit kein Satzmehl mehr abſetzte. Hierauf wurde ſie in einem Mörſer zu einer gleichförmigen Maſſe geſtampft, und von

neuem ſo lange gewaſchen, bis das Waſſer völlig klar blieb. Alle Flüſſigkeiten wurden zur Abſonderung des Satzmehls 24 Stunden in Ruhe geſetzt.

3. Die Faſer glich, wenn man ſie mit vielem Waſſer vermengte, kleinen halbdurchſichtigen Fäden, und war zwiſchen den Zähnen etwas zähe. Sie wurde durch Auspreſſen von ihrer Feuchtigkeit möglichſt befreit, und darauf in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine gab in mäßiger Wärme völlig ausgetrocknet 4 Quentch. 30 Gr. trockener Subſtanz, welche eine graulichweiße Farbe hatte, ſehr hart und brüchig war. Die andere Hälfte, die in Waſſer einige Zeit gekocht wurde, ballte ſich zu einem durchſichtigen Klumpen zuſammen, welcher nach einigem Kochen durch Hülfe des Umrührens endlich einen halbdurchſichtigen Kleiſter darſtellte, der jedoch bei mehrerem Zuſatz von heißem Waſſer mehrere Flocken abſetzte. Hieraus ergab ſich, daß ſich die Kartoffelfaſer ſehr dem Stärkmehl nähere.

4. Um ſich von dieſer beſondern Natur der Kartoffelfaſer näher zu überzeugen, wurde eine andere Quantität, die auf obige Weiſe (2) erhalten worden war, in einem metallenen (beſſer porcellanenen) Mörſer anhaltend geſtampft, und ſorgfältig mit Waſſer ausgewaſchen. Ein Theil davon mit kaltem Waſſer zu einem dünnen Brei angerührt, und einer Temperatur von 18—20° R. ausgeſetzt, war nach zwei Tagen in vollſtändige ſaure Gährung übergegangen, und ſtieß den Geruch nach Eſſig aus. Ein anderer Theil wurde in einen Klumpen zuſammen geballt, und eine Stunde in einem Ofen gebacken. Der erhaltene Kuchen war mit einer weißen harten Rinde umgeben. Im Innern zeigte ſich die Maſſe wie ein ſteifer durchſichtiger Kleiſter, welcher durchaus nichts Faſriges mehr hatte, und durch Umrühren mit kaltem Waſſer die Conſiſtenz und Eigenſchaften des mit

Stärkmehl bereiteten Kleiſters erhielt. Ein anderer Theil in einem Porcellanmörſer anhaltend gerieben, nahm eine immer weißere Farbe an. Mit vielem Waſſer verſetzt und auf ein Sieb gebracht, lief das Waſſer milchig durch, und ſetzte eine bedeutende Menge Satzmehl ab. Bei mehrmaliger Wiederholung deſſelben Verfahrens wurden neue Quantitäten Satzmehl erhalten, und endlich war die Faſer ſo fein zerrieben, daß ſie durch das Sieb ſelbſt durchging. Getrocknet zeigte ſie nun die größte Aehnlichkeit mit dem Stärkmehl, unterſchied ſich aber doch dadurch von demſelben, daß ſie ſchon beim Umrühren mit kaltem Waſſer einen conſiſtenten Brei gab, und mit heißem Waſſer zur Gallerte geworden bei Verdünnung mit mehrerem Waſſer noch einige Flocken abſetzte. Das aus der Faſer auf obige Weiſe erhaltene Satzmehl kam mit dem gewöhnlichen überein.

5. Die aus den Kartoffeln erhaltene Flüſſigkeit (2) wurde vom Satzmehl abgegoſſen, und filtrirt. Sie hatte eine karmoiſinrothe Farbe, und wurde mit Metallauflöſungen, ſalzſ. Baryt, Kalkwaſſer, kohlenſ. Kali und Gallerte-Auflöſung unterſucht, woraus ſich die Gegenwart einer Säure, jedoch noch nicht die nähere Natur derſelben ergab.

6. Die ganze Flüſſigkeit wurde aufgekocht, ſie ſonderte dabei viele, theils weiße, theils röthliche Flocken ab. Dieſe wurden geſammelt und in 2 Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde getrocknet und gab 45 Gran einer ſchwarzen brüchigen Materie. Mit der andern Hälfte wurden die geeigneten Verſuche angeſtellt, welche bewieſen, daß ſie Pflanzen-Eiweiß war. Namentlich ging ſie in ſtinkende ammoniakaliſche Fäulniß über.

7. Die filtrirte Flüſſigkeit (6) hatte eine hellbraune Farbe, ſie wurde bei mäßigem Feuer unter beſtändigem

Umrühren abgedampft, wobei ſie wie Seifenwaſſer ſchäumte. Der bis zu einer ſteifen Extractdicke gebrachte Rückſtand betrug 5 Quentchen 24 Gran. Er beſaß eine hellbraune Farbe, war ſehr zähe, und hatte einen bitterlich kartoffelartigen Geſchmack. Weder Alkohol noch Schwefeläther nahmen nach einer 6tägigen Digeſtion etwas davon auf (würde Einhof das von uns oben (432) empfohlene Verfahren wegen vollkommenen Austrocknens des Extracts befolgt haben, ſo würden gewiß jene Löſungsmittel demſelben etwas entzogen haben), die ganze Maſſe wurde in Waſſer aufgelöſt, wobei ſich ein ſchwärzliches Pulver abſonderte, das 17 Gran betrug, und ſich wie Pflanzeneiweiß verhielt. Die übrige Auflöſung röthete ſtark das Lackmuspapier. Sie wurde einer langſamen Verdunſtung überlaſſen. Es bildeten ſich auf ihr keine Häutchen, auch ſonderten ſich keine Flocken ab, woraus die Abweſenheit des Extractivſtoffs zu erkennen war. Das Extract war alſo Pflanzenſchleim.

8. Das oben (2) erhaltene Satzmehl ließ ſich auch durch wiederholtes Abſpühlen mit kaltem Waſſer nicht von einem ſchwärzlichen Pulver trennen, welches ſich über demſelben lagerte. Es wurde getrocknet, und betrug 19 Q. 13 Gr. Die obere Schichte war ſchwarzgrau von beigemengtem Pflanzeneiweiß, wie weitere Verſuche zeigten, die untere war ſchön weiß, und verhielt ſich wie reines Satzmehl.

9. Sechzehn Unzen roher Kartoffeln gaben demnach folgende nähere Beſtandtheile:

Stärkmehl	19 Quent.	13 Gr.	(8)
Pflanzeneiweiß	1 —	47 —	(6.7)
Pflanzenſchleim	5 —	12 —	(7)
Faſrige Subſtanz, dem Satzmehl nahe kommend	9 —	—	(3)

B. Unterſuchung des Kartoffelſafts in Hinſicht der darin befindlichen freien Säure und des Schleims.

Dieſe Verſuche ſind von 10 — 23 mit großer Sorgfalt von dem Verf. angeſtellt, und ſehr ausführlich beſchrieben. Um mehr Kartoffelſaft zu ſeiner Disposition zu haben, ließ er eine Anzahl derſelben bei ſtarker Kälte gefrieren und dann ſchnell aufthauen, weil dieſe ihren Saft leichter abgeben. Das einfache Verfahren beſtand nun darin, die Säure durch Kalkwaſſer (womit ſie, wie vorläufige Verſuche gezeigt, eine unauflösliche Verbindung gab) niederzuſchlagen, und das Kalkſalz dann durch Digeſtion mit Schwefelſäure zu zerſetzen, wobei die Säure abgeſchieden wurde, die ſich dann durch weitere Verſuche, namentlich durch ihr Verhalten gegen Kaliſalze beim Calciniren u. ſ. w. als eine Verbindung von Phosphorſäure mit Weinſteinſäure verhielt. Das Kalkſalz wurde auch in Salpeterſäure aufgelöſt, mit Schwefelſäure verſetzt, und durch Ammoniak und Verdunſten der Gyps abgeſchieden, und dann der übrige Rückſtand calcinirt. Auch klärte das Calciniren des erhaltenen Kalkſalzes ſeine Zuſammenſetzung auf. Bei dieſer Gelegenheit machte auch Einhof, dem wir dieſe Zerlegung verdanken, einige intereſſante Beobachtungen über die Verwandlung des Schleimes der Kartoffeln in eine zuckrige Materie durch die Einwirkung einer hinlänglichen Menge Kalkwaſſer, welches eine Decarboniſation des Schleims und Bildung von Kohlenſäure beſtimmt.

C. Unterſuchung der Aſche der Kartoffeln.

Dieſe wurde ganz auf die Weiſe unternommen, wie jeder Rückſtand eines Mineralwaſſers analyſirt wird *).

*) Chemiſche Unterſuchung der Kartoffeln. Von H. Einhof. N. Allg. J. d. Ch. IV. 455.

469. Friſche Wurzeln und Kräuter. Abſonderung des grünen Wachſes.

Im Weſentlichen verfährt man auf ähnliche Weiſe bei Unterſuchung der friſchen ſaftigen Theile der Pflanzen, ihrer friſchen Wurzeln, Stengel, Blätter. Die Wurzeln werden im allgemeinen nöthigenfalls mit Waſſer angerührt, zerſtampft, und indem der Brei entweder auf ein Sieb oder in Leinwand gebracht wird, ſo lange mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, ſo lange dieſes milchig abläuft. Durch dieſes einfache mechaniſche Mittel wird das Ganze in 3 Hauptheile zerlegt, in Stärkmehl, welches im Waſſer fein zertheilt durch die Poren der Leinwand durchgeht, in die extractiven Theile, welche ſich im Waſſer auflöſen, und in das faſerige Gewebe, welches in der Leinwand zurückbleibt. Die weitere Zerlegung geſchieht dann wie bei den Kartoffeln. Friſche Kräuter (Stengel, Blätter) werden mit etwas Waſſer in einem ſteinernen oder porcellanenen Mörſer zerſtampft, und dann in einer reinlichen Preſſe ausgepreßt. Der ausgepreßte Saft iſt gewöhnlich grün, von darin zertheiltem grünen Wachs, das ſich durch ruhiges Hinſtellen zum Theil abſcheidet, aber nur durch wiederholtes Filtriren ganz abgeſchieden werden kann. Alle dieſe ausgepreßten Säfte enthalten Eiweißſtoff, den man durch Erhitzen des Saftes abtrennt, wo er ſich in Flocken und grünlich auf die Oberfläche begiebt, und auf einem Filter geſammelt werden muß. Enthielt der Saft noch grünes Satzmehl, ſo ſcheidet ſich dieſes zugleich mit dem Eiweißſtoff ab, und kann dann durch Ausziehen in der Wärme mit Alkohol, welcher das grüne Wachs auflöſt, von dieſem abgeſchieden werden. Beim Eindicken des ausgepreßten und durch Aufkochen vom Eiweiß befreiten Saftes thut man wohl, denſelben, wenn man ihn bis auf einen gewiſſen Punkt abgeraucht hat, ruhig hinzu-

ſtellen, ob ſich nicht etwa Salze heraus kryſtalliſiren, auch die Abſätze, welche ſich, noch ehe der Saft Syrupsconſiſtenz erlangt, bilden, beſonders zu ſammeln, weil ihre weitere Unterſuchung dann weniger verwickelt iſt. So ſcheiden ſich namentlich beim Abrauchen der Säfte einiger narcotiſcher Pflanzen phosphorſaure Erdſalze, namentlich phosphorſaure Talkerde ab, die dann leichter erkennbar iſt. Der ausgepreßte Pflanzenrückſtand wird dann noch beſonders nach dem Trocknen, und zwar ganz auf dieſelbe Weiſe wie andere trockene Pflanzentheile unterſucht.

B. Zerlegung organiſcher Theile in ihrem trockenen Zuſtande, Wurzeln, Rinden, Saamen.

470. Ausziehung durch die Preſſe. Chemiſche Analyſe der Sarſaparillwurzel.

Zur näheren Erläuterung dieſes Verfahrens will ich zwei Beiſpiele von Zerlegungen bis jetzt nicht genauer unterſuchter Wurzeln — nehmlich der Sarſaparillwurzel und der männlichen Farrenkrautwurzel, die unter meiner Anleitung von zwei ſehr ſorgfältig arbeitenden Zuhörern von mir mit Hülfe der Preſſe unternommen wurden, mittheilen. Die erſtere war weniger verwickelt, die zweite erforderte mehrere Arbeiten wegen der größern Mannichfaltigkeit der näheren Materialien.

Zur Unterſuchung wurden die äußern Wurzeln eines Bündels genommen, die alle Karaktere einer guten Sarſaparille in ſich vereinigten.

A. Vier Unzen der ziemlich fein pulveriſirten Wurzel von weißgrauer Farbe wurden mit $6\frac{1}{2}$ Unzen Waſſer zu einem ſteifen Brei angerührt und in der (433)

beſchriebenen Preſſe ſo lange mit deſtillirtem Waſſer ausgezogen, bis dieſes faſt ungefärbt abtröpfelte, wozu 84 Unzen erforderlich waren. Der erſte Auszug hatte eine ſehr dunkle ſchwarzbraune Farbe, die allmählig an Intenſität abnahm. Zu den Reactionsverſuchen wurde aus einer unbeſtimmten Quantität einer andern Portion der Wurzel ein gleicher Auszug bereitet.

Der Auszug hatte faſt keinen Geruch, und einen ſehr wenig bittern, hintennach kratzenden Geſchmack. Die Reactionen mit den meiſten Reagentien waren unbedeutend, namentlich zeigte das Lackmus-Papier keine freie Säure, Erdſalze, Schwefelſäure, Salzſäure verriethen ſich nicht darin, eſſigſaures Eiſenoxyd brachte nach einiger Zeit einen reichlichen, flockigen, grauen Niederſchlag darin hervor.

a) Die erhaltenen Auszüge wurden ſämmtlich bei gelindem Feuer zur völligen Trockne abgeraucht, und ſo 336 Gran Extract erhalten. Es war pulverbar, doch nicht ſpröde, zog aber leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, hatte eine gelblich braune Farbe, keinen merklichen Geruch, und einen wenig bittern hintennach kratzenden Geſchmack. Im Waſſer war es vollkommen löslich.

b) Von dem erhaltenen Extract wurden 300 Gran mit abſolutem Alkohol ſo oft übergoſſen, digerirt und zuletzt damit in Siedhitze gebracht, bis dieſer keine Farbe mehr annahm, wozu 24 Unzen erforderlich waren. Etwa $\frac{2}{3}$ des Weingeiſtes wurden bei gelindem Feuer abgezogen, worauf der Auszug ſeine erſt hyacinthrothe Farbe in eine braune verändert hatte. Beim weitern freiwilligen Verdunſten in einer Glasſchale ſetzte ſich nichts kryſtalliniſches ab. Es wurden durch völliges Austrocknen 78 Gran ſpirituöſes Extract erhalten. Dieſes war

pulverbar, doch nicht ſpröde, von dunkelbrauner, zerrieben etwas heller brauner Farbe, geruchlos, von ſchwach bitterm, hintennach ſtark kratzendem Geſchmack, zog Feuchtigkeit aus der Luft an. Im Waſſer war es nicht vollkommen löslich, der Aether zog eine bräunliche Tinktur aus.

c) Von dieſem Extract wurden 60 Gran ſo oft mit Schwefeläther bei gelinder Wärme ausgezogen, bis dieſer keine Farbe mehr annahm, wozu 4½ Unzen erforderlich waren. Die Tinctur war bräunlich. Es wurde ſo viel Aether abgezogen, bis 6 Quentchen und 56 Gran einer dunkelbraunen Flüſſigkeit in der Retorte zurückgeblieben waren. Davon wurden 128 Gran zu Reactionsverſuchen verwendet, die übrigen 176 Gran zur Trockne abgeraucht gaben 15 Gran, welches für das Ganze 26 Gr. macht.

Das erhaltene Extract war ſchmierig und klebig, röthlichbraun, balſamiſch von Geruch, und von balſamiſchem, bitterlichem Geſchmack. Waſſer damit gekocht löſte nur einen ganz unbedeutenden Antheil davon auf. Terpentinöl und Olivenöl äußerten keine merklich auflöſende Kraft. Die ätheriſche Auflöſung wurde durch Waſſer ſtark milchig. Alkohol löſte es vollkommen auf. Im Platinlöffelchen über der Weingeiſtlampe ſchmolz es und brannte mit Flamme. Es war alſo ein Weich- oder Balſam-Harz.

d. Was im Aether unaufgelöſt geblieben war, ſtellte eine dicke, Syrup ähnliche Materie von ſchwarzbrauner Farbe dar. Ohne Zweifel hatte ſie aus dem nicht ganz abſoluten Aether etwas Waſſer angezogen. Zur Trockne abgeraucht betrug ihr Gewicht 34 Gran.

Sie war wenig ſpröde, pulverbar, ſchwarzbraun,

geruchlos, von einem ſehr wenig bitterlichen, aber im höchſten Grade kratzenden Geſchmack, zog Feuchtigkeit aus der Luft an. Sie war im Waſſer ſehr leicht löslich, auch im Alkohol bei Anwendung von Wärme.

In der wäßrigen Auflöſung bewirkte

eſſigſ. Blei einen flockigen, bräunlichen Niederſchlag;
ſalpeterſ. Blei einen geringern, doch ähnlichen;
ſalzſ. Zinnoxydul einen geringen bräunlichen;
ſalpeterſ. Queckſilber-Oxydul einen ſehr reichlichen, graulichen;
— — Oxyd einen geringern ähnlichen;
Eiſenauflöſungen keinen.

Salpeterſäure brachte nach einigen Stunden einen reichlichen, bräunlichen Niederſchlag hervor, die überſtehende Flüſſigkeit war faſt entfärbt. Dieſer Stoff war alſo ganz mit dem kratzenden Extractivſtoff identiſch, welcher den vorzüglich wirkſamen Beſtandtheil ſo mancher kräftigen Arzneikörper aus dem Pflanzenreiche ausmacht.

Jene 78 Gran Extract (b) beſtanden demnach aus 34 Gran Balſamharz und 44 Gran kratzendem Extractivſtoff.

e. Der Rückſtand von der Ausziehung mit Alkohol (b) wurde nun mit 65 pCt. haltigem Weingeiſt ſo lange ausgezogen, als ſelbiger noch gefärbt wurde, wozu 13½ Unze erforderlich waren. Der Weingeiſt hatte eine bräunliche Farbe, und ohngefähr ⅔ Theile deſſelben wurden aus einer Retorte abgezogen, die übrige Flüſſigkeit in einer Porzellanſchale zur Trockne abgeraucht und ſo 163 Gran erhalten. Das Extract war pulverbar, ſchwarzbraun, geruch- und faſt geſchmacklos, im Waſſer leicht, im Alkohol und Aether unauflöslich, und hatte

alle Eigenſchaften des gewöhnlichen Extractiv-ſtoffes.

f. Der Rückſtand von der Ausziehung mit wäßrigem Weingeiſt wurde nun ſo lange mit deſtillirtem Waſſer ausgezogen, als dieſes etwas aufnahm, wozu 17 Unzen erforderlich waren. Die Auflöſung zur Trockne abgeraucht, gab ein dem unter e erhaltenen faſt gleiches Extract, 24 Gran an Gewicht, und die erhaltene Materie hatte alle Karaktere des gummichten Extractivſtoffs, namentlich wurden die Blei-, Queckſilber-, Zinnauflöſungen viel reichlicher dadurch als durch den kratzenden Extractivſtoff niedergeſchlagen, aus der wäßrigen Auflöſung ſchlug Weingeiſt nach einiger Zeit Flocken nieder.

g. Was das Waſſer nicht aufgenommen hatte, betrug getrocknet 37 Gran, war ſchwarzbraun und verhielt ſich als verhärteter Eiweißſtoff.

Dieſer Analyſe zufolge beſtanden demnach die aus 4 Unzen der Wurzel durch die Extractionspreſſe erhaltenen 336 Gran trockenes Extract aus:

Balſamharz (c)	— 38 Gr.
Kratzender Extractivſtoff (d).	— 49 —
Gemeiner Extractivſtoff (e).	— 183 —
Gummichter Extractivſtoff (f).	— 27 —
Eiweißſtoff (g).	— 41 —
	338.

Der gut getrocknete Pulverrückſtand von der Extraction betrug 25 Quentchen und 12 Gran, es waren alſo 1 Quentchen 12 Gran am urſprünglichen Gewichte verloren gegangen; da aber eine halbe Unze des gleichen Pulvers, wie das zum Auszuge verwendete, beim Nachtrocknen 7 Gran verlor, ſo fehlten im Ganzen nur 16 Gran.

h. Eine halbe Unze des trockenen Pulverrückſtandes wurde nun mit Waſſer ausgekocht, das aber nur wenig daraus auszog. Doch zeigte Jode durch die blaue Farbe, die ſie in der Flüſſigkeit erzeugte, das Daſeyn von Stärkmehl an.

i. Eine andere halbe Unze wurde mit 85 pCt. haltigem Weingeiſt ſo lange ausgezogen, bis dieſer ſich nicht mehr färbte, wozu 16 Unzen erforderlich waren. Dieſe hinterließen ein Extract, das für die ganze Quantität berechnet 72 Gran wog, zwar pulverbar war, aber ſchnell Feuchtigkeit anzog, eine bräunlich ſchwarze Farbe beſaß, und einen ſäuerlich bittern, dem des Chinaſtoffs ähnlichen Geſchmack hatte. Im Waſſer löſte ſich dieſe Subſtanz nur durch Hülfe der Wärme auf, und machte daſſelbe beim Erkalten trübe, wurde auch aus ſeiner Auflöſung in Weingeiſt durch Gallăpfeltinctur und Brechweinſteinauflöſung niedergeſchlagen, und ſchien in jeder Hinſicht dem Chinaſtoff am nächſten verwandt zu ſeyn. Eiſenauflöſungen wurden in ihrer Farbe nicht dadurch verändert.

Nehmen wir nun dieſes Reſultat und den Verluſt, den die Wurzel beim Trocknen erlitt, in Rechnung, ſo beſtehen 4 Unzen der Sarſaparille, in dem Zuſtande, wie ſie der Zerlegung unterworfen wurde, aus:

	Unz.	Quentch.	Gr.
Balſamharz	—	—	38
Kratzender Extractivſtoff	—	—	49
Dem Chinaſtoff ähnlicher Extractivſtoff	—	1	12
Gemeiner Extractivſtoff	—	3	3
Gummichter Extractivſtoff	—	—	27
Eiweißſtoff	—	—	41
Stärkmehl eine Spur, u. Holzfaſer	3	—	—
Feuchtigkeit	—	—	56
Verluſt	—	—	14
	4 Unzen.		

B. Einäſcherung der Wurzel.

Eine Unze hinterließ 36 Gran Aſche, die auf die Art, wie der Rückſtand eines Mineralwaſſers unterſucht, beſtand aus

kohlenſäuerlichem Kali		12
ſchwefelſ. Kali	—	1
— — Kalk	—	3
kohlenſ. Kalk	—	9
Eiſen = Oxyd	—	3
Kieſelerde	—	8
		36 Gr.

471. Chemiſche Unterſuchung der männlichen Farrenkrautwurzel (Rad. filicis maris) *).

A. Extractionsverſuche.

a. Es wurden zwei Unzen in der Extractions=Preſſe ausgezogen, und im Ganzen 56 Unzen deſtill. Waſſer dazu verbraucht. Der getrocknete Rückſtand betrug eine Unze 2 Q. und 20 Gr., es waren alſo 5 Q. u. 40 Gr. mehr als $\frac{1}{3}$ des Ganzen an extractiven Theilen ausgezogen worden.

Der mit den erſten 16 Unzen Waſſer erhaltene Auszug hatte eine beſonders dunkelbraune Farbe, und einen ekelhaft ſüßlich = herben Geſchmack. Sämmtliche Auszüge wurden zum trockenen Extract abgeraucht, das eine braunrothe Farbe, und einen anfangs bitter = ſüßen, hintennach herben, zuſammenziehenden Geſchmack hatte.

*) Dieſe ſo wirkſame Wurzel ſchien mir in vieler Hinſicht eine genauere Unterſuchung zu verdienen, und ich veranlaßte daher einen meiner fleißigen Zuhörer, ſie zum Thema ſeiner Inauguraldiſſertation zu nehmen, aus welcher ich hier das Weſentliche als Beleg einer mehr verwickelten Analyſe im Auszuge liefere.

b) Das Extract wurde mit 95 pCt. haltigem Alkohol ausgezogen, — die Tinctur hatte einen merklich ſüßen — und dabei gleichzeitig zuſammenziehenden Geſchmack, färbte die eſſigſaure Eiſenoxydauflöſung ſchwarzblau, und fällte daraus einen grauſchwarzen Niederſchlag, trübte auch die Hauſenblaſenauflöſung. Nach dem Abziehen des Alkohols hinterließ ſie ein klebriges krümliches Extract, das nicht ganz trocken dargeſtellt werden konnte, von brauner Farbe, einem dem Löwenzahn ähnlichen Geruch und einem ſehr beſtimmt ſüßen und zuſammenziehenden Geſchmack, deſſen Menge 3 Q. 20 Gr. betrug. Um den ſüßen Extractivſtoff vom Gerbeſtoff zu trennen, wurde dieſes Extract in Waſſer aufgelöſt, und nun der Gerbeſtoff durch Kalkwaſſer niedergeſchlagen. Nach Abtrennung des Niederſchlags wurde ſo aus der rückſtändigen Flüſſigkeit der reine ſüße Extractivſtoff dargeſtellt, der jedoch nicht zur Trockne gebracht werden konnte. Er betrug 3 Quentchen 5 Gr., und folglich würden für den Gerbeſtoff 15 Gr. in Rechnung kommen.

c. Das von der Ausziehung durch Alkohol rückſtändige Extract wurde nun mit 40 pCt. haltigem Weingeiſt ausgezogen *), wodurch mit den erſten 2 Unzen eine ſehr dunkelbraune Tinktur erhalten wurde. Nach Abziehen des Weingeiſtes blieb eine ſehr dunkelbraune, ſpröde, leicht zerreibliche Subſtanz zurück, die im Waſſer vollkommen auflöslich war, 1 Quentchen und 20 Gr. betrug, und auf dieſelbe Weiſe wie das Extract n. b in Gerbeſtoff und ſüßen Extractivſtoff

*) Es iſt in dieſen Fällen nicht nöthig zu erinnern, daß ſo oft neue Quantitäten Weingeiſt aufgegoſſen wurden, bis dieſer ſich nicht mehr färbte.

zerlegt wurde. Es war indeſſen in dieſem 2ten Extract das Verhältniß des Gerbeſtoffs zum ſüßen Extractivſtoff größer als in dem erſten, indem erſterer 50 Gran betrug, auch war der ſüße Extractivſtoff weit weniger ſüß als der vom Alkohol aufgenommene, ſo daß er größtentheils mehr gewöhnlicher Extractivſtoff zu ſeyn ſchien. Uebrigens theilte auch dieſer Gerbeſtoff den Eiſenauflöſungen eine dunkel ſchwarzblaue Farbe mit, und verhielt ſich alſo gleichfalls wie die Modifikation des Gerbeſtoffs, die ſich in den Galläpfeln findet.

d. Der Rückſtand von dieſer doppelten Ausziehung wurde nun noch mit Waſſer in der Siedhitze ausgezogen, und von dem unaufgelöſten Rückſtande durch Filtriren getrennt. Die Flüſſigkeit hatte einen nur ſehr ſchwach ſüßlich-herben Geſchmack, brachte in der Auflöſung des eſſigſ. Eiſenoxyds nur einen höchſt geringen grauen Niederſchlag hervor, und bewies ſich als eine Verbindung von ſehr wenigem Gerbeſtoff mit Extractivſtoff und etwas Stärkmehl. Seine Menge betrug nur 10 Gr., von brauner Farbe und dem oben angegebenen Geſchmack.

e. Der unaufgelöſte Rückſtand in d betrug 50 Gr., hatte eine rothbraune Farbe, war ſehr hart, und verhielt ſich bei näherer Unterſuchung als eine Verbindung von verhärtetem Eiweiß mit etwas Stärkmehl.

f. Jetzt wurde der von der Extraktion zurückgebliebene trockene Rückſtand (a) noch ferner unterſucht, und zwar die eine Hälfte mit Waſſer ausgekocht, die andere Hälfte mit Alkohol ausgezogen; durch das Auskochen wurden aus dieſer einen Hälfte 1 Quentchen 10 Gran ausgezogen, und nach dem Abrauchen eine ſchwarzbraune, einigermaßen einem Balſamharze ähnliche Maſſe erhalten. Daß dieſe Maſſe eine Art von fettem Oele enthielte, ergab ſich daraus, daß am Ende des Abrauchens

ſich wirkliche Oeltropfen zeigten, und aus dem fettig erſcheinenden Rückſtande durch den Platinſpatel ein dickes grünes Oel ausgepreßt werden konnte. Uebrigens zeigten Reactionsverſuche, die mit dieſem Decocte angeſtellt wurden, einen Rückhalt von etwas Gerbeſtoff, viel Extractivſtoff, aber kein Stärkmehl, das wohl noch zu umhüllt und gebunden war, um durch die Jode afficirt zu werden (ſ. weiter unten).

g. Zur weiteren Zerlegung dieſes Rückſtandes und beſonders zur Abſcheidung der öligen Materie wurde 90 pCt. haltiger Weingeiſt verwendet. Es wurde ſo eine braungrüne Tinctur von einem ekelhaft-ſcharfen, faſt kratzenden, etwas herben Geſchmack erhalten, welche nach dem Abrauchen 24 Gr. eines bräunlich-grünen, ſchmierigen Rückſtandes hinterließ.

h. Schwefeläther löſte denſelben auf, die Auflöſung wurde durch Abrauchen concentrirt, und nun durch Hinzumiſchung von Waſſer eine Trennung des grünen Oels vom Weichharz bewirkt, indem dieſes zu Boden fiel, erſteres auf der Oberfläche ſich ſammelte, und, nachdem ſich das Harz abgeſetzt, mit der Flüſſigkeit abgegoſſen werden konnte. Es betrug 18 Gran. Der Geſchmack deſſelben war ekelhaft ranzig, es war etwas dickflüſſig, hell grasgrün, von permanenter Farbe, und löſte ſich in Alkohol und Aether leicht auf.

i. Der Rückſtand von der Ausziehung mit Alkohol wurde nun mit 40 pCt. haltigem Weingeiſt in der Wärme ausgezogen. Die Auszüge ließen beim Erkalten ein weißes Sediment fallen, das ſich mit Jode wie Stärke verhielt, und 4 Gran betrug.

k. Nach dem Abrauchen der Tincturen blieb eine braune Maſſe von ſüßlich-herbem Geſchmack, 12 Gran

an Gewicht, zurück, welche eine innige Verbindung von Gerbeſtoff mit ſüßem Extractivſtoff war.

l. Der Weingeiſt hatte in i eine flockige graue Materie unaufgelöſt gelaſſen. Durch Kochen mit Waſſer löſte ſie ſich faſt gänzlich auf, die Abkochung erhielt durch die Jode eine ſchön blaue Farbe, und beim Erkalten ſchied ſich der größte Theil einigermaßen flockig, pulverig ab, und reagirte mit Jode gleich der Stärke. Dieſes Stärkmehl war alſo dem Inulin am nächſten verwandt. Seine Menge betrug 30 Gr.

m. Der Rückſtand von dem Auskochen mit Waſſer (f) wurde nun noch mit Alkohol durch Hülfe der Wärme ausgezogen, die Tinctur hatte eine hellbräunlich gelbe Farbe, einen ekelhaften, etwas herben und ſcharfen Geſchmack, zeigte beim Abrauchen an den Wänden der Retorte die deutlichſten Spuren des grünen fetten Oels, das jedoch nicht rein abgeſchieden werden konnte, ſondern nach dem Abrauchen in Verbindung mit Weichharz und wenigem Gerbeſtoff ein zähes, ſchmieriges, nicht einzutrocknendes, ſchwarzbraunes Extract von ekelhaft-ſcharf ranzigem, etwas herbem Geſchmack, 14 Gran an Gewicht, darſtellte.

n. Die andere Hälfte des Rückſtandes der Wurzel von der erſten Ausziehung (f) wurde nun umgekehrt zuerſt mit Alkohol ausgezogen, wozu für jene 5 Quentchen 10 Grane 18 Unzen erforderlich waren. Es wurden dadurch 39 Gr. aufgenommen. Beim Abziehen des Alkohols aus einer Retorte ſammelten ſich auf dem Grunde mehrere Tropfen des fetten grünen Oels, und nach gehöriger Concentration ſchied ſich beim Erkalten die größte Menge deſſelben rein aus, und wurde durch einen Scheidetrichter getrennt. Der übrige Alkohol abgeraucht gab eine weiche zähe Maſſe, die gleichfalls wie

das Oel einen ekelhaft ranzigen, etwas herben Geſchmack hatte, ſich im Aether, Alkohol und Terpentinöl leicht, in Olivenöl durch Erwärmung, auch in conc. Schwefelſäure ohne Entwicklung eines ſchwefligſauren Geruchs auflöſte, und ſich in jeder Hinſicht wie ein eigenthümliches Balſamharz verhielt. Seine Menge betrug 20 Gr. (Die weiteren Auszìehungen des Wurzelrückſtandes mit verdünnter Aetzkalilauge und Salzſäure übergehe ich, da ſie keine auffallenden Reſultate gaben. Namentlich war keine Spur von kleeſ. Kalk zu entdecken).

B. Deſtillation der Wurzel.

Das über die Farrenkrautwurzel abgezogene Waſſer erſchien trübe, und hatte einen Geruch wie friſch deſtillirtes Roſenwaſſer. Doch ſonderte ſich auch in längerer Ruhe kein bemerkliches Quantum von ätheriſchem Oele ab, an deſſen Daſeyn jedoch nach dem eben angezeigten nicht zu zweifeln iſt.

C. Einäſcherung der Wurzel.

Zwei Unzen der Wurzel gaben nicht mehr als 18 Gran Aſche, wovon Waſſer nur $1\frac{1}{2}$ Gran auszog, die aus kohlenſ. Kali, etwas ſalzſ. Kali und ſchwefelſ. Kali beſtanden. — Das Unaufgelöſte verhielt ſich als Gyps, kohlenſ. Kalk, Thonerde, Kieſelerde und Eiſenoxyd. Bei dieſer Gelegenheit machte ich die Bemerkung, wie leicht eine Täuſchung in Anſehung des Kupfergehalts der Wurzeln entſtehen könne. Zum Behuf der Einäſcherung hatte man aus der Apotheke eine Quantität Pulver kommen laſſen. Es zeigte ſich in der Aſche ein unerwarteter Kupfer-Gehalt. Ich vermuthete gleich, daß es vom Stoßen im meſſingenen Mörſer abgehangen haben möge. Wirklich zeigte auch die unzerſtoßene, oder

in einem ſteinernen Mörſer pulveriſirte Wurzel keine Spur von Kupfer *).

Das Reſultat dieſer Analyſe war demnach eine große Mannichfaltigkeit von Stoffen, und zwar ohngefähr in folgendem Verhältniß: in 2 Unzen der Wurzel

		Quentch.	Gr.
Grünes fettes ranziges Oel		—	36 (h)
Balſamharz mit noch etwas grünem Oel verunreinigt	— —	—	40 (n)
Süßer Extractivſtoff	3 Q. 5 Gr. (b) — 30 Gr. (c)	3	35
Gerbeſtoff —	— 15 Gr. (b) — 50 Gr. (c)	1	5
Gewöhnlicher Extractivſtoff mit etwas Gerbeſtoff und ſüßem Extractivſtoff	10 Gr. (d) 12 Gr. (k)	—	22
Verhärtetes Eiweiß mit etwas Stärkmehl		—	50 (e)
Stärkmehl — —	8 Gr. (i) 1 Q. — (l)	1	8
Wurzelfaſer — — — —		7	24
		2 Unzen.	

472. Bemerkungen über dergleichen Analyſen mit Rückſicht auf eine ähnliche Analyſe der Engelſüßwurzel von Bucholz.

Wenn man die im vorigen §. mitgetheilte Analyſe genau prüft, ſo wird man eine Unvollkommenheit an derſelben bemerken, von der keine dergl. Analyſen ganz

*) Diss. inaug. sistens Anal. ch. rad. Fil. maris auct. Dor. Benj. de Gebhard. Kiel. 1821.

frei iſt. Es macht nehmlich die größten Schwierigkeiten, gewiſſe Stoffe ganz rein darzuſtellen und von einander zu trennen, namentlich alle diejenigen, welche keiner Kryſtalliſation fähig ſind, ſondern wegen der Extractform, in welcher ſie allein darſtellbar ſind, unter die große Kategorie des Extractivſtoffs gebracht werden müſſen. Zur Trennung des Gerbeſtoffs vom ſüßen Extractivſtoffe, mit dem er ein ganz gleiches Verhalten gegen die Löſungsmittel zeigt, wurde die Anwendung des Kalkwaſſers verſucht, das ein im Ganzen günſtiges Reſultat gab. Dagegen war es nicht möglich, den in d und k erhaltenen Extractivſtoff in ſeine einzelnen Beſtandtheile zu trennen, ſo daß es zweifelhaft bleibt, ob er nicht vielmehr eine eigene Modifikation als ein Gemenge von mehrern näheren Materialien iſt. Im Ganzen zeigte ſich der Gerbeſtoff der Farnkrautwurzel übereinſtimmend mit dem der Galläpfel, was die Farbenveränderung der Eiſenauflöſungen betraf, doch war der Niederſchlag nicht ſo dunkelblau, und das ſpecifiſche, auf das ich oben aufmerkſam gemacht, zeigte ſich auch in der eigenthümlichen Reaction mit Titanauflöſungen, mit denen derſelbe beim Zuſatze von Ammoniak nicht wie der Galläpfelaufguß eine orangenrothe, ſondern mehr eine ins Purpurrothe ſich ziehende Färbung und reichlichen flockigen Niederſchlag gab. Dieſe Analyſe legte auch denjenigen Beſtandtheil deutlich an den Tag, von welchem ohne Zweifel die Wirkſamkeit dieſer Wurzel gegen den Bandwurm abhängt, nehmlich jenes merkwürdige grüne, ranzige, fette Oel. Das Vorkommen eines ſolchen fetten Oels in den Wurzeln iſt überhaupt eine Seltenheit, und ſcheint den niedrigern Pflanzenarten eigen zu ſeyn. Dieſe Analyſe erinnert zugleich an die Analyſe der Engelſüßwurzel von Bucholz *), und giebt zugleich eine intereſ-

*) Almanach für Scheidekünſtler für 1813. S. 1.

ſante Beſtätigung von der Congruenz der Form und des Typus des Lebens mit der Miſchung der Theile, der Qualität der nähern Materialien im Pflanzenreiche. Die Zuſammenſetzung der Wurzel des Polyp. vulgare iſt nehmlich im Weſentlichen übereinſtimmend mit der des Pol. filix mas, gerade in jenen vorzüglich karakteriſtiſchen Beſtandtheilen, einem fetten ranzigen Oele, einem eigenthümlichen ſüßen Extractivſtoffe, dem Balſamharz und eigenthümlich modificirten Stärkmehl. Daß Bucholz den Gerbeſtoff im Engelſüß überſah, giebt einen neuen Wink, wie wichtig es iſt, die Reactionsverſuche nicht zu vernachläſſigen, denn hätte B. ſeinen durch rectif. Weingeiſt erhaltenen Auszug mit Hauſenblaſen- und Eiſenauflöſungen unterſucht, ſo würde er ſich vom Daſeyn des Gerbeſtoffs ſogleich überzeugt haben. Uebrigens verfuhr Bucholz viel einfacher, indem er die Wurzel erſt mit 70 pCt. haltigem Weingeiſt auszog, bei deſſen Abrauchen ſich das Balſamharz früher abtrennte, und der übrige Rückſtand dann noch weiter durch Behandlung mit Alkohol in eigenthümlichen ſüßen im Alkohol leicht auflöslichen Extract und in kaum etwas ſüßlichen in dieſem unauflöslichen gummigten Extractivſtoff geſchieden wurde. Der Wurzelrückſtand wurde nun mit Waſſer ausgekocht. Aus der Abkochung ſchied ſich beim Erkalten eine ſeifenartige Materie ab, aus der durch Schwefeläther eben jenes ranzige, jedoch nicht wie im Farnkraut grüne, ſondern gelbe Oel ausgezogen wurde. Dieß veranlaßte nun den ausgekochten Wurzelrückſtand nochmals mit Schwefel-Aether zu behandeln, wodurch eine viel bedeutendere Menge jenes fetten Oels gewonnen wurde. Endlich wurde die Wurzel durch neues Kochen mit Waſſer vollkommen erſchöpft.

C. Zerlegung von eingetrockneten Pflanzenſäften.

473. Zerlegung der Myrrhe.

Im Ganzen iſt das Verfahren bei Zerlegung der eingetrockneten Pflanzenſäfte, wohin die natürlich oder durch künſtliche Einſchnitte ausſchwitzenden Harze, Gummiharze u. ſ. w. gehören, nicht abweichend von dem Verfahren bei der chemiſchen Unterſuchung der organiſirten Theile ſelbſt. Doch mag hier noch eine ſolche Analyſe zur Erläuterung dienen, wozu ich die der Myrrhe*) wähle, da hiebei eine größere Mannichfaltigkeit von Subſtanzen, die von einander zu trennen ſind, ſich darbietet.

A. Beſtimmung des Waſſergehalts.

500 Gran zu gröblichem Pulver geſtoßener von allem feinen Staub befreiter Myrrhe wurden ſo lange einer mäßigen Wärme ausgeſetzt, bis bei wiederholtem Wiegen derſelben kein neuer Verluſt mehr bemerkt werden konnte. Er betrug jetzt 17 Gran, und konnte nur für Feuchtigkeit gerechnet werden.

B. Ausziehung mit Alkohol.

1) Der Rückſtand von A wurde in einem geräumigen, mit einem Korkſtöpſel, durch deſſen Mitte ein Glasröhrchen geſteckt wurde, verſchloſſenen Medicinglaſe mit 5 Unzen abſ. Alkohol übergoſſen, und einer 3tägigen Digeſtion unterworfen**). — Die Tinctur wurde filtrirt, der

---

*) Chem. Unterſuchung der Myrrhe von D. Rud. Brandes, im Almanach für Scheidekünſtler für 1819. S. 51.

**) Da es hier vorzüglich nur um Erläuterung des analytiſchen Verfahrens zu thun iſt, ſo übergebe ich die nähere Angabe mancher Erſcheinungen, die ſonſt allerdings in der Beſchreibung einer ſolchen Analyſe, wenn ſie etwas Eigenthümliches haben, mit aufgeführt werden müſſen.

Rückſtand einer neuen, bisweilen bis zum Sieden des Alkohols getriebenen, zweitägigen Digeſtion mit 4 Unzen Alkohol unterworfen, und dieß zum drittenmale wiederholt, wo dann der Alkohol faſt keine Farbe mehr annahm. Die Myrrhenſtückchen wurden durch Abſpühlen mit Alkohol von dem feinen ſich über denſelben gelagert habenden Staub befreit, und dieſer auf daſſelbe Filter gebracht, durch welches die Tincturen geſeiht worden waren. Er betrug 3 Gran und wurde mit Nro. 1 bezeichnet.

Von den alkoholiſchen Tincturen wurde der Alkohol bis auf ⅞ der Flüſſigkeit abgezogen. Beim Zuſatz von Waſſer wurde der übergegangene Alkohol nur ſehr wenig getrübt, zum Beweis, daß nur wenig ätheriſches Oel bei der Siedhitze des Alkohols mit übergegangen war. Die in der Retorte noch befindliche ganz ungetrübte Flüſſigkeit wurde nun bei gelinder Wärme in einem tarirten Schälchen verdunſtet, worauf ein Rückſtand von 142 Gran blieb, Nro. 2.

2. Nro. 1 wurde nun nach ſeinen phyſiſchen und chem. Eigenſchaften näher beſtimmt. Ein Theil des Stoffs, der übrigens geſchmacklos war, ſchien ſich im Speichel zu löſen, und zugleich ein anderer Theil zwiſchen den Zähnen wie Wachs knetbar, was aber, wie ſich nachher zeigte, von einer geringen Spur noch anhängender Myrrhe herrührte; daß er über der Lichtflamme in einem Platinlöffelchen erſt nach einiger Zeit ſchwarz wurde, ohne zu ſchmelzen, bewies die gänzliche Abweſenheit von Wachs. Die weitern Verſuche mit Reagentien zeigten, daß dieſer Stoff für ein Gemenge von ſchwefel- und äpfelſauren Kali- und Kalkſalzen zu halten war.

Nr. 2 wurde mit Waſſer wiederholt ausgekocht, und nach dem Abrauchen der wäßrigen Flüſſigkeit ein

geringer $1\frac{1}{2}$ Gran betragender Rückſtand von Harz, der durch Hülfe von etwas ätheriſchem Oel aufgelöſt geweſen war, erhalten. Dieſer Rückſtand wurde, um zu ſehen, ob dabei noch im Waſſer lösliche Salze enthalten ſeyn möchten, wieder mit einer halben Unze Waſſer ausgekocht, und dieſe Flüſſigkeit durch Reagentien, namentlich durch Lackmuspapier, ſalpeterſ. Queckſilberoxydul, ſalzſ. Platin, ſalpeterſ. Baryt, kleeſ. Kali, eſſigſ. Blei unterſucht. Aus ihrem Verhalten ſchloß Br., daß jener Rückſtand größtentheils aus ſchwefelſ. Kali und Kalk und ſaurem äpfelſaurem Kalk beſtanden habe. Die nach dem Auskochen mit Waſſer hinterbliebene Harzmaſſe (Nro. 2) wurde nun ſelbſt noch in Anſehung ihrer phyſiſchen und chem. Eigenſchaften genauer beſtimmt. Dieß veranlaßte zu einer großen Reihe von Verſuchen, indem ihr Verhalten unterſucht wurde: a) gegen Alkohol, worin ſie ſich gänzlich auflöſte, die alkoholiſche Löſung wurde nun mit einer Reihe von Reagentien abermals geprüft, woraus Br. auf den Rückhalt von etwas ſaurem äpfelſ. Kalk bei dieſem Harze ſchloß. b) Gegen abſ. Aether, c) gewöhnlichen Aether, d) Mandelöl, e) Terpentinöl, f) Aetzammoniak, g) Aetzkaliauge h) Schwefelſäure, i) Salzſäure, k) Salpeterſäure, durch deren Einwirkung eine eigenthümliche Subſtanz erzeugt wurde, deren Prüfung abermals zu mehrern Verſuchen über ihre phyſ. und chem. Eigenſchaften Veranlaſſung gab — l) Hitze, welches dann auch zur Unterſuchung der Aſche des Harzes leitete.

Da der beim Verbrennen ſich zeigende angenehme Geruch glauben machte, daß bei dem Myrrhen-Harze vielleicht eine Spur von Benzoëſäure oder benzoëſaurem Salze zugegen ſey, ſo wurde ein Antheil Harz mit einer geringen Menge Alkohol gekocht, und

die faſt ganz klar erſcheinende Flüſſigkeit ruhig hinge=ſtellt, wo ſich dann wirklich auf dem Boden nach einiger Zeit einige kleine Kryſtalle zeigten, die bei der Prüfung über der Lichtflamme durch ihren angenehmen Geruch nach Benzoëſaure und die Niederſchlagung des ſalzſauren Pla=tins und ſalzſ. Eiſenoxyds ſich als benzoëſaures Kali zu erkennen gaben. Aus der Röthung des Lackmuspa=piers durch die alkoholiſche Löſung, und den bemerklich ſauren Geſchmack ſchloß Br. auch auf das Daſeyn freier Benzoëſäuren (der bemerklich ſaure Geſchmack konnte wohl nicht von der Benzoëſäure herrühren, ſondern deu=tet auf eine andere vegetab. Säure, wie auch in der Zuſammenrechnung der Beſtandtheile von Br. ſelbſt angenommen wird).

3. Fernere Zerlegung des Myrrhenharzes.

Durch Behandlung mit abſolutem Aether wurde daſ=ſelbe nun noch in zweierlei Arten von Harz geſchieden, a) in ein Balſam=oder Weichharz, daß den größten Theil deſſelben ausmachte, und im Alkohol und Aether zugleich löslich war, und b) in ein hartes, ſprödes, nur im Alkohol lösliches Harz, das Br. eben darum auch Hart= oder Halbharz nannte, und deſſen Eigen=ſchaften und Verhalten gegen viele chem. Wirkungsmittel vergleichungsweiſe durch eine große Reihe von Verſuchen beſtimmt wurden.

4. Reſultate des Abſchnitts.

Den vorangehenden Verſuchen zufolge waren dem=nach durch die Behandlung mit Alkohol erhalten worden: $111\frac{1}{5}$ Harz, $27\frac{4}{5}$ Halbharz, 3 Gr. ſchwefelſ. und äpfelſ. Kali=und Kalkſalze, 3 Gr. Aepfelſäure, Benzoëſäure, Eſſig=ſäure, größtentheils an Kali und Kalk gebunden, mit Spuren von ſchwefelſ. Salzen.

C. Ausziehung mit Waſſer.

1. Der Rückſtand wurde nun mit Waſſer anhaltend gekocht, und die ſchleimige Auflöſung von dem ſtark aufgequollenen ungelöſten Rückſtande durch Filtriren durch Leinwand getrennt. Trotz 8maligen Auskochens dieſes Rückſtandes blieb doch eine große Menge aufgequollener Materie ungelöſt. Von einigen fremden Unreinigkeiten an Holz, Rinden, die ihr beigemengt waren, wurde ſie durch Abwaſchen mit deſtillirtem Waſſer befreit. Dieſe auf einem Filter geſammelt betrugen 8 Gr. In der durch die Leinwand filtrirten Flüſſigkeit ſchwammen gleichfalls noch viele Flocken ſolcher aufgequollener Materie. Nur durch ruhiges Hinſtellen ſämmtlicher Flüſſigkeiten in einem hohen Cylinderglaſe, Decantiren und öfteres Auswaſchen, konnte die Abſonderung zu Stande gebracht werden, da das Filtriren viel zu langſam ging; der auf dem Filter ſo zuſammengebrachte Stoff wurde mit Nro. 1 bezeichnet, und betrug nur 10½ Gr., die ſchleimige Löſung zur Trockne abgeraucht gab einen Rückſtand von 309 Gr. Nro. 2.

2. Nro. 1. C. verhielt ſich bei weiterer Prüfung als Traganthſtoff. Nro. 2 zeigte gleich bei der erſten Prüfung, daß er nicht ganz gleichartiger Schleimſtoff ſey, und wurde alſo einer weitern Zerlegung unterworfen.

3. Dieſe Zerlegung geſchah nun a) durch Ausziehen mit abſol. Alkohol, wodurch eine geringe Menge von ſaurem apfelſ. Kalk und benzoëſ. Kali, nebſt einer Spur von Hartharz erhalten wurde, b) durch Auskochen mit Waſſer, wobei noch eine ziemliche Menge Traganthſtoff ungelöſt blieb, und c) durch Abrauchen der wäßrigen Auflöſung, wo das reine Gummi der Myrrhe erhalten wurde, das, wenn es gleich die allgemeinen

Eigenſchaften des Gummis beſaß, doch einiges Specifiſche in ſeinen Reactions-Verhältniſſen zeigte. Die geringe Trübung ſeiner Auflöſung durch Galläpfeltinctur, ſo wieder der geringe ammoniakaliſche Geruch beim Verbrennen deſſelben, läßt die Vermuthung einer Spur vegetabiliſch-thieriſcher Materie (Phytevmacolla) zu. Auch ließ die ſtarke Reaction auf Zinnſalz noch die Beimiſchung von Salzen mit vegetab. Säuren annehmen.

4. Das Reſultat dieſer Operationen war alſo: 271 Gran Gummi mit verſchiedenen Salzen, 46 Gran Traganthſtoff, beinahe 1 Gran ſaurer äpfelſ. Kalk und benzoëſ. Kali, Spuren von Phytevmacolla, und 8 Gran Unreinigkeiten.

D. Beſtimmung des ätheriſchen Oelgehalts der Myrrhe.

4500 Gran reiner fein zerſtückter Myrrhe wurden mit 20 Unzen deſt. Waſſers in einer geräumigen Tubulatretorte übergoſſen, und bei nach und nach allmählig geſteigerter Hitze 12 Unzen Flüſſigkeit in die mit naſſer Blaſe an die Retorte angeklebte, in kaltem Waſſer ruhende, Vorlage überdeſtillirt. Gleich im Anfange der Deſtillation zeigte ſich ein weißes, durchſichtiges, mit der überdeſtillirenden Flüſſigkeit gleich farbenlos übergehendes Oel. Nachdem 12 Unzen überdeſtillirt waren, wurden keine übergehenden Oeltröpfchen mehr bemerkt, und daher die Deſtillation beendigt. Das Deſtillat wurde in ein hohes cylindriſches Glas gegeben. Es zeigte ſich nun ſowohl ein theils ſchon zu Flocken verdichtetes, theils noch in Tröpfchen erſcheinendes Oel am Boden des Gefäßes, als auch ein auf der Oberfläche des Deſtillats ſchwimmendes Oel; bei längerem Stehen an der Luft ſchien ſich auch dieſes letztere mehr zu verdichten und ſich zu Boden zu ſenken, woraus der Schluß

zu ziehen, daß die Myrrhe eigentlich nicht zwei verſchiedene Oele enthält, ſondern ihr ätheriſches Oel ſich nur durch ſchnelles Anziehen des Sauerſtoffs ſchnell verdickt, und in einen mehr balſamiſch harzigen Zuſtand übergeht. Das Oel wurde übrigens vom Waſſer ſorgfältig getrennt, gewogen, und ſeine phyſiſchen und chem. Eigenſchaften durch eine Reihe von Verſuchen näher erforſcht. Das deſtillirte Waſſer ſelbſt zeigte noch freie Eſſigſäure.

In der Summirung aller Beſtandtheile zeigte ſich ein Ueberſchuß von 2½ Gr., was von dem geringeren Grade von Austrocknung der einzelnen Materialien, wie in der Myrrhe ſelbſt, herrühren mochte.

Zweite Abtheilung.

474. Von den beſondern Regeln, abhängig von der beſondern Beſchaffenheit der näheren Materialien, welche aus den organiſchen Körpern dargeſtellt werden ſollen.

Die beſondere Natur der nähern Materialien, von welchen bald dieſe bald jene mehr das Uebergewicht haben, und da es bisweilen nur auf die Ausſcheidung einzelner beſonderer näherer Materialien ankömmt, modificirt das analytiſche Verfahren, und begründet beſondere Regeln für daſſelbe. Dieſe Regeln werden vorzüglich von dem eigenthümlichen Verhalten der verſchiedenen Materialien hergenommen, ſofern ſie entweder durch Auflöſung oder Niederſchlagung von andern, welche entweder nicht auflöslich, oder nicht fällbar ſind, getrennt werden. Ich ſchränke mich indeſſen bloß auf diejenigen näheren Materialien ein, deren Darſtellung von beſonderem Intereſſe iſt, und für welche theils die allgemeinen Regeln, theils die bereits in der erſten Abtheilung

vorgetragenen beſondern Regeln noch nähere Beſtimmungen zulaſſen.

A. Darſtellung der Säuren aus den organiſchen Körpern, insbeſondere der Pflanzenſäuren.

475. Scheele hat in gewiſſer Hinſicht hier die Bahn gebrochen, indem er durch ſeine Zerlegung des Citronenſafts, und des Saftes der Aepfel und mehrerer ſauren Früchte*) uns die einfachſten Mittel gelehrt hat, die vegetabiliſchen Säuren darzuſtellen und von einander zu trennen. Es reducirt ſich alles darauf, dieſe Säuren in Verbindungen darzuſtellen, welche dann ſelbſt wieder ſo zerlegbar ſind, daß die vegetabiliſche Säure rein zum Vorſchein kömmt. Ein vorzüglich paſſendes Mittel hiezu iſt der kohlenſ. Kalk (Kreide), aus welchem die Kohlenſäure durch die ſtärkere Verwandtſchaft der vegetabiliſchen Säure entbunden wird, während der Kalk mit denſelben als eine unauflösliche Verbindung niederfällt. Man muß den ſauren Saft in einem gläſernen Kolben zum Kochen bringen, und in kleinen Portionen ſo lange den fein pulveriſirten kohlenſauren Kalk hinzuſetzen, ſo lange noch Aufbrauſen erfolgt. Das Kochen befördert ganz ungemein die Abſcheidung des Kalkſalzes. Dieſe Art der Abſcheidung gewährt zugleich den Vortheil, daß nicht zugleich Extractivſtoff oder Schleim mit niedergeſchlagen werden. Sollte Eiweißſtoff mit vorhanden ſeyn, was jedoch in eigentlich ſauren Säften nicht der Fall iſt, ſo wird ſich dieſer ſchon beim Erhitzen des ſauren Saftes in Flocken abſcheiden, von welchen man denſelben dann erſt durch Filtriren trennt, ehe man die Kreide zuſetzt.

*) Ph. chem. Schriften, überſetzt von Hermbſtädt. II. S. 349. und 373.

Dieſe Methode gewährt auch zugleich den Vortheil, diejenigen Säuren, welche mit dem Kalke im Waſſer unauflösliche oder wenigſtens ſehr ſchwer auflösliche Verbindungen geben, von denjenigen zu trennen, welche leicht auflösliche Verbindungen damit geben. So lehrte Scheele zuerſt die Weinſteinſäure und Citronenſäure von der Aepfelſäure zu trennen, indem letztere mit dem Kalke eine im Waſſer leicht auflösliche ſaure Verbindung bildet, die durch zugeſetzte neue Kreide nicht in neutralen Zuſtand verſetzt werden kann. Die auf dem Filter geſammelte Verbindung der vegetabiliſchen Säuren mit dem Kalke wird dann noch gehörig mit kaltem Waſſer ausgelaugt, und dann mit einer hinlänglichen Menge Schwefelſäure (die nach der Menge der verbrauchten Kreide beſtimmt werden kann), die mit dem 12fachen Gewichte Waſſer verdünnt iſt, in Digeſtion geſetzt, die abgeſchiedene in dem Waſſer aufgelöſte Säure durch Filtriren von dem gebildeten Gypſe getrennt, abgeraucht, von dem ſich noch während des Abrauchens noch weiter abſetzenden Gypſe ferner getrennt, und im ſyrupartigen Zuſtande der allmähligen Verdunſtung an einem warmen Orte überlaſſen, wodurch die Säure kryſtalliniſch erhalten wird. Sind zwei Säuren, wie z. B. die Weinſteinſäure und Citronenſäure, zugleich mit dem Kali niedergefallen, ſo muß man ferner Mittel anwenden ſie von einander zu trennen, wobei die bekannten Eigenſchaften dieſer Säuren die weitern Regeln an die Hand geben. So würde man z. B. zur Trennung dieſer beiden Säuren von einander mit Vortheil das kohlenſäuerliche Kali anwenden können, das man zu einer Auflöſung der Säure in dem 4fachen Gewichte Waſſer hinzufügte, wo ſich beim allmähligen Zuſetzen des kohlenſ. Kalis alle Weinſteinſäure als ſaures weinſteinſaures Kali (beſonders wenn man die

Auflöſung 24 Stunden ruhig hinſetzen würde) ausſcheiden würde, während das citronenſaure Kali in der Auflöſung verbliebe.

Ein beſonderes Hinderniß kann bei gewiſſen Säuren, die nicht ſelbſt leicht kryſtalliſirbar ſind, ihre Umhüllung und relative chemiſche Verbindung mit Schleim, oder Extractivſtoff in den Weg legen. So hat man lange Zeit eine ſo umhüllte Säure für reine Aepfelſäure genommen, bis die neueren Verſuche mit der Vogelbeer- oder ſogenannten Spierſäure bewieſen haben, daß ſie noch nicht in ihrem reinſten Zuſtande dargeſtellt war. Hier bietet ſich der Weingeiſt als ein Mittel der Trennung an. Scheele hat dieſen bereits in Anwendung gebracht. Man läßt den ſauren Saft bis zur Honigdicke abdampfen, löſt denſelben in ſtarkem (80 — 85 pCt. haltigem) Weingeiſt auf, und gießt alles durch ein Seihetuch. In dieſem Falle bleibt nun alles Schleimige und Gummicht-Extractive auf dem Filter, und die Säure läuft im Weingeiſt aufgelöſt durch. Der Weingeiſt wird nun abgezogen, die rückſtändige ſaure Flüſſigkeit mit dem doppelten Gewicht Waſſer verdünnt, mit Kreide geſättigt, aufgekocht, um den etwaigen weinſteinſauren oder citronſ. Kalk abzuſcheiden, durchgeſeiht, und abermals mit einer hinlänglichen Menge von ſtarkem Weingeiſt verſetzt, wodurch ſich der ſaure äpfelſaure Kalk als eine Art von Gallerte niederſchlägt, während der ſüße Extractivſtoff, der ſich zugleich in den meiſten der Beeren und Früchten findet, (und etwaiger ſogenannter Seifenſtoff) im Weingeiſt aufgelöſt bleiben. Auf dieſelbe Weiſe verfuhr auch Braconnot, um den ſauren äpfelſ. Kalk, der ſchon von Natur im Safte des Sempervivum tectorum ſich findet, aus dieſem ſo rein wie möglich zu erhalten *). Er rauchte den filtrirten Saft

*) Buchner's Repertorium. VI. S. 207.

zur Syrups=Conſiſtenz ab, und ſetzte nun nach und nach Alkohol hinzu, wodurch ſich eine teigige atlasglänzende Materie reichlich abſetzte, die noch mit verdünntem Alkohol ausgeknetet wurde. Die weitere Zerlegung des ſauren äpfelſauren Kalks hat ihre Schwierigkeiten, da, wie ſchon Scheele bemerkte und Braconnot beſtätigt fand, die Schwefelſäure nicht allen Kalk davon trennt. Indeſſen behauptet Brac. durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren endlich zu ſeinem Zwecke gelangt zu ſeyn, wofür auch die von Scheele gemachte Erfahrung ſpricht, daß wenn man die Auflöſung des ſauren äpfelſauren Kalks an freier Luft ſtehen läßt, eine Menge kleiner Kryſtalle von ſaurem äpfelſaurem Kalk ſich daraus abſcheiden. — Eine andere Methode, die Pflanzen= (und reſpective auch die etwa in thieriſchen Flüſſigkeiten vorkommenden) Säuren abzuſcheiden und rein darzuſtellen, iſt, ſie durch Metall=Auflöſungen niederzuſchlagen. Je nachdem die eine Säure mehr mit dieſem, die andere mehr mit jenem Oxyde eine unauflösliche Verbindung bildet, laſſen ſich, wo mehrere Säuren zugleich vorkommen, dieſelben durch ſucceſſive Anwendung ſolcher Metallſalzauflöſungen von einander trennen. So iſt z. B. die eſſigſ. oder ſalzſaure Eiſenoxyd=Auflöſung ein treffliches Mittel, die Benzoëſäure abzuſcheiden, nachdem man vorher die ſaure Auflöſung mit Ammoniak neutraliſirt hat. In einem beſonders großen Umfange zu dieſem Behuf iſt aber die eſſigſaure Blei=Auflöſung (die Auflöſung des gemeinen Bleizuckers) anwendbar. Dieſe wird durch beinahe alle vegetabiliſchen Säuren zerſetzt, die mit dem Bleioxyde im Waſſer ganz unauflösliche, oder wenigſtens ſchwer auflösliche Verbindungen geben. Auch hierin hat Scheele die Bahn gebrochen, indem er zuerſt lehrte, auf dieſe Weiſe die Kleeſäure aus dem Sauerkleeſalze*)

*) Ph. chem. Schr. II. S. 361.

abzuſcheiden, auch den durch kohlenſ. Kali neutraliſirten Aepfelſaft auf dieſe Weiſe zerſetzte. Auch hier kommt die verſchiedene Auflöslichkeit der Verbindungen mit einem und demſelben Metalloxyde zu Hülfe, um die verſchiedenen Säuren von einander zu trennen, denn ſo iſt z. B. nach Vauquelin *) die Verbindung des Bleioxyds mit der Aepfelſäure in der Eſſigſäure, und ſelbſt im kochendem Waſſer auflöslich, während das kleeſaure, weinſteinſaure, citronenſaure Blei in der Eſſigſäure unauflöslich ſind **). Bei dieſen Niederſchlägen mit Blei iſt jedoch nicht außer Acht zu laſſen, daß wenn die niederzuſchlagende Säure mit Kalk verbunden war, gewöhnlich eine 3fache Verbindung aus der Säure, dem Bleioxyd und dem Kalke ſich bildet, und man dann bei Zerſetzung des Niederſchlags durch geſchwefelten Waſſerſtoff die Säure nicht ganz rein erhält***). Der erhaltene Blei-Niederſchlag kann nun auf doppelte Weiſe zerſetzt werden, entweder wie das Kalkſalz durch verdünnte Schwefelſäure, ganz auf die Weiſe, wie dieſes vom kleeſauren Blei I. B. S. 121 angegeben iſt, oder indem man den Niederſchlag in deſtillirtem Waſſer in einer

*) Trommsd. N. J. III. 1. S. 98 fg.

**) Dieſem widerſpricht indeſſen Geiger (m. ſ. Diss. pharm. ch. de Calendula officinali 1818.) indem er in der faſt gänzlichen Unauflöslichkeit des äpfelſ. Bleis ſelbſt in concentrirter Eſſigſäure ein Mittel empfiehlt, die Verbindungen des Bleis mit Extractivſtoff, Eiweißſtoff, die zugleich mit niederfallen, die aber in der Eſſigſäure leicht auflöslich ſind, von jenem zu trennen.

***) Gay-Luſſac fand dieß bei Zerſetzung des Saftes des Sempervivum tectorum durch ſalpeterſ. Blei (Trommsd. N. Journ. III. 1. 95). Ich fand es gleichfalls bei Zerſetzung des Saftes der Lactuca virosa, und es ſcheint dieß auch für die Magneſiaſalze zu gelten.

Woulfiſchen Flaſche fein zertheilt, und geſchwefeltes Waſſerſtoffgas durchſtreichen läßt, wo dann das Blei als Schwefelblei abgeſchieden und die Säure von dem Waſſer aufgenommen wird, und durch Filtriren abgetrennt werden kann. Die weiteren Verſuche mit den ſo abgetrennten Säuren, beſonders in Betreff der Salze, welche ſie mit den Alkalien und Erden, und der Niederſchläge, welche ſie in den Metallauflöſungen machen, müſſen dann entſcheiden, ob ſie mit einer der bereits bekannten Säuren identiſch, oder neu ſind. Wie ſehr indeſſen hier Verunreinigungen irre führen können, beweiſen die Angaben Scheele's von ſeiner Aepfelſäure, daß ſie die Auflöſungen des ſalpeterſ. Bleis, Queckſilbers und Silbers fälle, was die Citronenſäure nicht thue, wo offenbar ein Rückhalt von Kalk oder von Extractivſtoff in ſeiner Aepfelſäure mitgewirkt haben muß, da nach den neuen Verſuchen Vauquelins, Gay Luſſacs, Braconnots, von vollkommen gereinigter (aus Hauslauch, Vogelbeerſaft) Aepfelſäure kein ſolcher Niederſchlag bemerkt wird.

B. Darſtellung der Pflanzenalkaloide.

476. Die Pflanzenalkalien (oder Alkaloide) ſind in neueren Zeiten ſo merkwürdig geworden, und ſcheinen allem nach ſo verbreitet, daß das analytiſche Verfahren zu ihrer Erkennung und Darſtellung hier näher entwikkelt werden muß. Kömmt es bloß darauf an, vorläufig auszumitteln, ob ein Pflanzenkörper ein Alkaloid enthalte, ſo möchte wohl das beſte Mittel ſeyn, den Pflanzentheil mit Eſſigſäure auszuziehen, die eſſigſaure Auflöſung mit Ammoniak im Ueberſchuſſe zu verſetzen, und den Niederſchlag, der wohl nie ausbleiben wird, gut mit kaltem Alkohol auszwaſchen, und dann mit heißem Alkohol zu digeriren. Iſt ein Alkaloid vorhanden, ſo wird die alkoholiſche Auflöſung, wenn nicht auf Curcumapapier,

doch auf Rhabarberpapier oder gerötheteſ Lackmuspapier alkaliſch reagiren. Zur wirklichen Abſcheidung und quantitativen Beſtimmung ſind indeſſen andere Methoden einzuſchlagen. Sofern dieſe Alkaloide häufig mit Säuren verbunden in den Pflanzenkörpern vorkommen, ſo reducirt ſich das Verfahren im Durchſchnitte auf die Zerſetzung dieſer Salze. Runge ſtellt im allgemeinen folgende zwei Hauptregeln auf, die ſich auf die vorläufige Erforſchung, ob die Baſe (im vorliegenden Falle das Alkaloid, da nicht alle Baſen einen beſtimmten alkaliſchen Karakter haben) für ſich in Waſſer löslich oder unlöslich iſt: 1. Wenn die Baſe auch im ſäurefreien Zuſtande im Waſſer mit Leichtigkeit löslich iſt, ſo wende zur Abſcheidung der ſie neutraliſirenden Pflanzenſäure ein (Mineral-) Salz an, das eine Säure enthält, welche mit andern (Mineral-) Baſen eine im Alkohol oder Aether unlösliche Verbindung giebt, ſo daß in dieſem Falle die durch doppelte Wahlverwandtſchaft entſtehende mineralſaure Pflanzenbaſe durch Zuſatz einer andern Mineralbaſe abgeſchieden wird, und nun durch Alkohol oder Aether zu trennen iſt. Hiezu empfehlen ſich z. B. ſalzſ. Metallſalze, wenn das Oxyd mit der Säure, die mit der Pflanzenbaſe verbunden iſt, eine unauflösliche Verbindung bildet, weil man nachher durch Barytwaſſer die Pflanzenbaſe von der Salzſäure trennen kann, worauf nach Verdunſtung zur Trockne der Alkohol die Pflanzenbaſe aufnimmt, und den ſalzſ. Baryt unaufgelöſt läßt. Auch phosphorſ. und ſchwefelſ. Salze ſind hier anwendbar, wenn ihre Baſe mit der Pflanzenſ. eine unauflösliche Verbindung zu geben im Stande iſt.

2. Wenn dagegen die Pflanzenbaſe im ſäurefreien Zuſtande im Waſſer ſchwer oder nicht löslich iſt, ſo ſcheide man auch erſt die ſie neutraliſirende

Pflanzenſäure uud zwar durch ein Salz mit Mineralbaſe, das eine Säure enthält, welche mit der Pflanzenbaſe eine leicht lösliche Verbindung giebt und durch eine Mineralbaſe, z. B. Natron, Baryt, ganz von derſelben geſchieden werden kann, ſo daß beim Präcipitiren keine baſiſche Verbindung niederfällt. Hier ſind eſſigſ. Salze, namentlich eſſigſ. Blei, ſehr zweckmäßig, indem die eſſigſ. Pflanzenbaſe durch ſtärkere Mineralbaſen leicht vollkommen zerlegt wird. Iſt die gefällte Pflanzenbaſe leicht in Aether löslich, ſo iſt man des Ausſüßens des Niederſchlags überhoben, indem man ihn dann nur durch ſtarkes Preſſen zwiſchen Papier zu trocknen und mit Aether zu behandeln braucht.

Da alle bis jetzt bekannt gewordenen Pflanzenalkaloide im Waſſer ſehr ſchwer, dagegen im Alkohol und Aether leicht auflöslich ſind, ſo iſt das zweite Verfahren wohl faſt unbedingt anwendbar. Man thut dabei ſehr wohl, die Pflanzenſubſtanz gleich mit Alkohol auszuziehen, den geiſtigen Auszug abzurauchen, und den Rückſtand wieder mit Waſſer auszukochen, wo man dann das Pflanzenſalz im Ganzen ziemlich rein von fremden Beimiſchungen, namentlich von Harz, Oel u. ſ. w. erhalten wird.

Eine einfachere Methode als die oben angegebene, dieſes Pflanzenſalz zu zerſetzen, iſt durch einfache Verwandtſchaft, indem man die Auflöſung mit gebrannter Talkerde kocht. Dadurch wird das Alkaloid abgeſchieden, das ſich als unauflöslich auf die überſchüſſig angewandte Talkerde niederſchlägt, während die frei gewordene Säure des Pflanzenſalzes mit der Talkerde eine (wohl meiſtens) auflösliche Verbindung eingeht, die im Waſſer zurückbleibt, und dann durch eſſigſ. Blei zerſetzt werden kann, deſſen Oxyd mit den Pflanzenſäuren faſt

ohne Ausnahme eine unauflösliche Verbindung eingeht. Nach hinlänglichem Kochen und Erkalten wird das unaufgelöſt Gebliebene und Niedergeſchlagene auf einem Filter geſammelt, getrocknet, und dann mit Alkohol digerirt, welcher dann das Pflanzenalkaloid auflöſt. Man könnte zwar jenes Pflanzenſalz auch unmittelbar durch Aetzkali niederſchlagen, es würde aber dann immer der Verdacht bleiben, daß die alkaliſche Reaction von dieſem herrührte, was bei Anwendung der Talkerde nicht wohl der Fall ſeyn kann*). Wenn man die Auflöſung des Pflanzenſalzes nur hinlängliche Zeit mit der gebrannten Talkerde kocht, ſo iſt kaum zu befürchten, daß daſſelbe nicht gänzlich zerſetzt werde, und man ſtatt des reinen Alkaloids eine baſiſche Verbindung deſſelben mit der Pflanzenſäure, mit welcher es vorher zum neutralen oder wie in den meiſten Fällen zum ſauren Salze (wie z. B. das Morphium, das Delphinium, das Chinin u. ſ. w.) verbunden war, erhalte. Doch hat man hierauf ſtets Rückſicht zu nehmen, und das Alkaloid durch die paſſenden Reagentien auf einen Rückhalt ſeiner Säure zu unterſuchen, ſo wie daſſelbe überhaupt nur erſt durch wiederholtes Umkryſtalliſiren rein dargeſtellt werden kann.

Da es ſich auch ereignen könnte, daß das Alkaloid mehr ungebunden in der Pflanzenſubſtanz vorkäme, oder das ſaure oder neutrale Salz, das es mit einer Säure bildet, im Waſſer nicht leicht auflöslich wäre, ſo kann man auch den Rückſtand von dem alkoholiſchen

*) Die Talkerde iſt zwar allerdings im Waſſer auflöslich, und reagirt dann ſogar ſtärker alkaliſch, als die Alkaloide — dagegen iſt ſie im Alkohol unauflöslich, und die alkaliſche Reaction des alkoholiſchen Auszugs derſelben iſt dann unverdächtig auf eine im Proceſſe ſelbſt erſt hinzugekommene Subſtanz, ſondern kann nur von einem Beſtandtheile der Pflanzenſubſtanz abhängen.

Auszuge der Pflanzenſubſtanz mit Eſſigſäure oder Salzſäure ausziehen, und dann mit Ammoniak niederſchlagen. Oft iſt es hinreichend, zur conc. alkohol. Tinctur der Pflanzenſubſtanz die Salzſäure hinzuzufügen, und durch Verdünnung mit Waſſer das Harzige niederzuſchlagen, worauf man den Weingeiſt abzieht, und nun die Verbindung der Säure mit dem Alkaloid durch Ammoniak oder Kali zerſetzt, wo dann das Alkaloid niederfallen wird.

C. Abſcheidung der flüchtigen Theile.

477. Es ſollte keine Pflanzenanalyſe (mit ganz wenigen Ausnahmen) vorgenommen werden, bei welcher nicht zugleich das Augenmerk auf flüchtige verdunſtbare Theile, die namentlich durch Deſtillation von Waſſer über die Pflanzenſubſtanz abgetrennt werden können, gerichtet würde. Wo ſich ein merklicher Geruch zeigt, ſind ſolche flüchtige Theile anzunehmen; daß ſie nicht immer für ſich dargeſtellt worden ſind, davon liegt der Grund theils in ihrer großen Flüchtigkeit, theils in ihrer geringen Menge. Man darf daher auch nicht mit zu kleinen Quantitäten die Verſuche anſtellen, und die Flüſſigkeit, die über die Pflanzenſubſtanz abgezogen werden ſoll, darf in keinem zu großen Verhältniſſe angewandt werden. So ſtellte Trommsdorf das ätheriſche Oel der braunen Chinarinde dar, als er auf einmal 20 Pfund der Deſtillation unterwarf. Daß man aus dem Moſchus noch kein ätheriſches Oel dargeſtellt hat, davon liegt der Grund gewiß nur in den kleinen Quantitäten, mit denen man experimentirt hat. Nach Verſchiedenheit der Pflanzenſubſtanz, ob ſie nehmlich das Waſſer begierig einſaugt, bindet und latent macht, wie vorzüglich die Stärkmehlhaltigen Wurzeln u. ſ. w. oder nicht, wie die Harze u. d. gl. wendet man das 10fache oder auch nur das gleiche Gewicht Waſſer an. Wo eine große Flüch-

tigkeit des Stoffes angenommen werden kann (wie bei manchen ſcharfen Pflanzen), muß man bei mit Blaſe verklebten Fugen deſtilliren, und die Vorlage abgekühlt halten. Wenn der durch Deſtillation abzuſondernde Stoff weniger flüchtig iſt, und ſelbſt in der gewöhnlichen Siedhitze des Waſſers nicht übergeht, kann man zu dem Waſſer in der Retorte oder Blaſe, Kochſalz oder kohlenſäuerliches Kali hinzufügen, um den Siedpunkt höher hinauf zu treiben. In einigen Fällen, wo vielleicht zweierlei Stoffe, ein mehr flüchtiger und ein weniger flüchtiger vorhanden waren, würde es auch rathſam ſeyn, Weingeiſt über die Subſtanz abzuziehen, um den flüchtigeren Stoff zuerſt abzuſcheiden. Das erhaltene Deſtillat muß auf die angemeſſene Weiſe, namentlich auch auf Säuregehalt, weiter unterſucht werden.

Zweites Kapitel.

Von den beſondern Regeln der Analyſe, durch welche die letzten Grundſtoffe der näheren Materialien der organiſchen Körper nach ihrem quantitativen und qualitativen Verhältniſſe ausgemittelt werden.

478. Geſchichtliche Einleitung.

Einer der bedeutendſten Schritte für die genauere Kenntniß der letzten Grundſtoffe der näheren Materialien der organiſchen Körper geſchah in neueren Zeiten durch den ſinnreichen Gedanken Gay-Luſſacs und Thenards, durch ein vollſtändiges Verbrennen der organiſchen Subſtanzen, ſie in ſolchen neuen Verbindungen darzuſtellen, aus welchen die Grundſtoffe derſelben ihrer Quantität nach mit Sicherheit berechnet werden könnten. Sie ſchlugen dazu das hyperoxydirt ſalzſaure Kali vor, erſannen einen zweckmäßigen Apparat für dergl. Zerlegungsverſuche, und ſtellten auch mehrere Verſuche damit

an *). Berzelius verfolgte den betretenen Weg, behielt zwar das hyperoxydirtſalzſaure Kali bei, ſubſtituirte aber dem zu Unrichtigkeiten Veranlaſſung gebenden und koſtbaren Apparate der franzöſiſchen Chemiker einen ſicherern und auch viel einfachern, und verbeſſerte in jeder Hinſicht das Verfahren hiebei **). Dem oxydirt ſalzſauren Kali ſubſtituirte zuerſt Gay-Luſſac das Kupferoxyd bei Gelegenheit der Zerlegung des Blauſtoffs ***), und machte auch ſchon auf die meiſten dabei nöthigen Vorſichtsmaßregeln aufmerkſam, um eine vollſtändige Zerlegung zu erhalten; unter den Deutſchen brachte Döbereiner ****) dieſe Methode zuerſt in Gang und vereinfachte ſie, auch erwarben ſich in den neueſten

*) Gilb. Ann. 37 Bd. S. 401. Trommsdorfs Journal der Pharmacie XIX. St. 2. S. 290.

**) Trommsdorfs N. J. d. Ph. I. 1. S. 130.

***) In dem Aufſatze: Unterſuchungen über die Blauſäure, welcher ſchon im September 1815 dem Inſtitute vorgelegt wurde ſ. Schw. J. XVI. S. 1. und Gilb. Annalen XXIII. S. 1. Man hat ſich ſeitdem oft darüber geſtritten, wem das Verdienſt der erſten Anwendung des Kupfer-Oxyds zur Analyſe zukomme, und ich finde, daß man in deutſchen Journalen dieſe Ehre oft für die Deutſchen, namentlich für Döbereiner in Anſpruch nimmt. Nach den Dokumenten indeſſen, die vorliegen, kann kein Zweifel ſeyn, daß dieſe Ehre Gay-Luſſac gebührt. Er beſchreibt das Verfahren ſehr genau in jenem Aufſatze, und Döbereiner bezieht ſich in dem Aufſatze, in welchem er ſelbſt zuerſt Meldung von der durch ihn geſchehenen Anwendung des Kupfer-Oxyds thut (Ueber die thieriſche Kohle Schw. XVI. S. 86.), ſelbſt auf die Arbeit von Gay-Luſſac.

****) Schw. J. XVI. S. 86. XVII. 369. und Trommsd. N. J. d. Ph. II. 1. 387.

Zeiten unter den Engländern Ure *), unter den Franzoſen Buſſy **), und unter den Deutſchen G. Biſchoff ***) Verdienſte um Aufklärung aller Umſtände, die auf den Erfolg Einfluß haben können, von welchen letzterer beſonders eine dabei vorkommende und von ihm nicht gehörig beachtete Schwierigkeit in ein helleres Licht ſetzte. Seit Gay=Luſſac ſind durch dieſes Verfahren die meiſten näheren Materialien der organiſchen Reiche in ihre letzten Grundſtoffe zerlegt worden. Noch hat Sauſſure ****) bei Unterſuchung der Miſchung ätheriſcher Oele ein Verfahren hinzugefügt, das für dieſe Subſtanzen noch mehr geeignet ſcheint als die Anwendung jener beiden Methoden. Ich will dieſe verſchiedenen Verfahrungsarten näher beſchreiben.

479. Zerlegung durch oxydirt=ſalzſ. Kali nach Berzelius Methode.

Berz. miſcht die zu unterſuchende organiſche Subſtanz im vollkommen trocknen Zuſtande (in der Siedhitze des Waſſers ausgetrocknet †), oder wo es angeht, an eine Baſe, am beſten an Bleioxyd gebunden, in ei=

---

*) Annales de Chimie et de Physique Tome 23. S. 377, auch Philos. Transact. 1822. P. II. und ein ganz kurzer Auszug in Schw. J. N. R. IX. 355.

**) Ueber die Analyſe der vegetabiliſchen und mineraliſchen Subſtanzen von Buſſy in Tr. N. J. VIII. Bd. 2. S. 200. und in Buchners Repertorium XV. 184.

***) Ueber die Analyſe organiſcher Subſtanzen. Von Dr. G. Biſchoff, Schw. N. R. X. S. 25.

****) Schw. XXIX. S. 165.

†) Zur Austrocknung iſt das von Wurzer angegebene Waſſerbad (ſ. Buchn. Repert. 164) zu empfehlen. Doch gebe ich Ure's Vorſchlage (ſ. u.) den Vorzug.

nem Porzellanmörſer mit dem 5—6fachen Gewichte des vorher ſtark erhitzten hyperoxydirt ſalzſauren Kalis, und ſetzt das 9—10fache Gewicht des vorher im Platintiegel geſchmolzenen ſalzſauren Natrons hinzu. Dieſes Gemenge wird nun in einer Glasröhre, welche $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{3}$ Zoll Durchmeſſer, und eine gehörige Länge hat, um das Gemenge zu faſſen, geſchüttet. In das hintere zugeſchmolzene Ende wird ein Gemiſch bloß von ſalzſ. Natron mit einem oder zwei Gran überoxydirtſalzſaurem Kali gebracht, in dem vordern Viertel der Röhre wird mit dem Gemiſche verhältnißmäßig mehr ſalzſ. Natron verbunden, um das Verbrennen zu mäßigen. Das im Mörſer feſtſitzende wird mit gröblich gepulvertem Kochſalz abgeſondert — das Ganze wird mit einem Gemiſche von ſalzſaurem Natron und hyperoxydirt ſalzſ. Kali bedeckt, ſo daß das Gemiſch, welches die verbrennliche Subſtanz enthält, zwiſchen zwei Schichten eingeſchloſſen iſt, die überoxydirt ſalz. Kali, ohne etwas von der verbrennlichen organiſchen Subſtanz enthalten. Der Grund dieſer Einrichtung iſt folgender: die erſte Wirkung der Wärme zerſetzt das überoxydirtſalzſ. Kali in dem vordern Theile der Röhre, und erfüllt die Röhre mit Sauerſtoffgas, ſo daß die Verbrennung der verbrennlichen Subſtanz in einer Atmoſphäre von Sauerſtoffgas anfängt. Der letzte Antheil von überoxydirtſalzſ. Kali, deſſen Zerſetzung den Verſuch beendigt, entbindet Sauerſtoffgas, welches das kohlenſaure Gas in die pneumatiſche Wanne forttreibt, dieß geſchieht um ſo vollſtändiger, da der Durchmeſſer der Gefäße zu klein iſt, um den Gaſen zu geſtatten, ſich zu vermiſchen. Der von Berz. angewandte Apparat iſt auf Taf. IV. abgebildet, und die Beſchreibung der einzelnen Stücke in der Erklärung gegeben. Berz. bemerkt, daß, was die Form der Hauptröhre Fig. I. betrifft, er immer da-

mit angefangen habe, ihr einen Hals zu geben, durch welchen man die Miſchung einbringt, und wenn dieß geſchehen iſt, wird er durch Hülfe einer Lampe in die Fig. 2. Taf. IV. vorgeſtellte Form ausgezogen. Die Länge des Halſes hatte den Zweck, ihm die Geſtalt von Fig. 2. geben zu können, ohne Feuchtigkeit aus der Flamme der Lampe, durch welche das Glas erhitzt wird, hineinzubringen, und um nicht genöthigt zu ſeyn, Röhren von überflüſſiger Länge anzuwenden, bringt man das Ende der Röhre Fig. 2 in ein Glasgefäßchen, welches in Fig. 3 in ſeiner natürlichen Größe vorgeſtellt iſt (ſ. hinten das weitere in der Erkl. der Tafeln). Um die Röhre, welche dem Feuer ausgeſetzt werden mußte, zu verſtärken, umgab Berz. ſie mit einem ſehr feinen und wie eine Röhre zugebogenen Zinnblatt, es wurde durch einen darum gewundenen Eiſendraht befeſtigt. Dieß war nöthig, weil ſonſt die Glasröhre dem Drucke des Queckſilbers (oder eigentlich der Atmoſphäre) in der pnevmatiſchen Wanne nicht Widerſtand geleiſtet haben würde, nachdem die Röhre angefangen hätte, im Feuer weich zu werden. Zur Erwärmung der Röhre iſt die Weingeiſtlampe am tauglichſten, und zwar erhitzt man zuerſt das vordere Ende, und geht allmählig von da aus nach hinterwärts. In den meiſten Verſuchen verbrannte Berz. 5—8 Gran der Subſtanz, die er unterſuchte, vermiſcht mit 40—80 Gran überoxydirt=ſalzſaurem Kali. Er trug Sorge, den vordern Theil der Röhre rothglühend zu machen, ehe die Hitze anfing, auf die Miſchung zu wirken. Die Zerſetzung dauerte gewöhnlich anderthalb bis zwei Stunden. Die Gaſe wurden über Queckſilber in einer Glasglocke aufgefangen, die 33 Kubikzolle enthielt, das kohlenſaure Gas wurde durch ätzendes Kali abſorbirt in einem genau

gewogenen gläſernen Gefäße (vgl. §. 437.). Nach Beendigung des Verſuchs wurde der Hals von der Hauptröhre (E. Fig. 5) bei B abgefeilt, und der Recipient jetzt von der mit ſalzſ. Kalk gefüllten Röhre abgeſondert, die ſeidenen Fäden von A und C wurden hinweggenommen, und der Recipient mit dem abgefeilten Theile der Röhre gewogen, hiernächſt wurde dieſer Theil der Röhre abgeſondert, ſtark getrocknet, und allein gewogen. Indem ſein Gewicht von der Gewichtszunahme des Recipienten abgezogen wurde, erfuhr man die Menge des in dem Recipienten enthaltenen Waſſers. Es wurde alsdann die Röhre mit dem ſalzſauren Kalk gewogen, und ſeine Gewichtszunahme beſtimmt. Auf dieſe Art konnte die ganze Menge des Waſſers, welche während der Verbrennung entſtanden war, mit Gewißheit beſtimmt werden. Daß alle dieſe kleinen Vorſichtsmaßregeln nicht unwichtig ſind, wo es oft darauf ankömmt, nur noch einige Milligramme Waſſer zu entdecken, wenn nehmlich nur 5—6 Grane angewandt werden, iſt einleuchtend. Daher macht Berz. noch beſonders darauf aufmerkſam, ja nicht zu unterlaſſen, die Maſſe in einem heißen Mörſer zu pulveriſiren, und ſich ſelbſt mit dem Athem entfernt zu halten.

480. Zerlegung durch Kupferoxyd.

A. Das einfachſte Verfahren hiebei iſt, das Waſſer nicht beſonders aufzufangen, ſondern ſeine Menge durch Berechnung zu beſtimmen. Ich will daſſelbe mit allen nöthigen Vorſichtsmaßregeln, wie ſie ſich aus Döbereiners, Buſſys, Ure's und Biſchoffs Aufſätzen ergeben, in den weſentlichen Punkten beſchreiben:

1) der Apparat ſelbſt aus einer Verbrennungsröhre von Glas von 10—12″ Länge und $\frac{3}{10}$ Zoll im Lichten (Ure, Döbereiner), von anderthalb Fuß Länge, und

3—4 Linien im Lichten (Buſſy), welche an dem einen Ende zugeſchmolzen iſt. Dieſe wird mit dem Gemenge des zu analyſirenden Stoffes und des Kupfer=Oxyds gefüllt. Von jenem reichen 1—2½ Grane zu (Ure), 5—6 Grane, die Döbereiner nimmt, machen das Auffangen des vielen Gaſes bei Anwendung des Queckſilber-Apparats ſchwierig, doch ſchreibt Buſſy eben ſo viel vor, nehmlich 3—4 Deci=Grammen, von Kupferoxyd nimmt Ure auf jene 1—2½ Grane 7—9 Grammen Kupferoxyd, und bringt auf das Gemenge noch eine Schichte von 2 Grammen reinen Oxyds und 5 Grammen Kupferfeile. Buſſy ſchreibt das 30—40fache Gewicht der angewandten Subſtanz an Kupferoxyd vor, beim Hineinfüllen in die Röhre bringt er in gewiſſen Zwiſchenräumen einige Kupferſpäne hinein, um das Zuſammenſintern des Oxyds, wodurch die Röhre während des Verlaufs der Operation verſtopft werden könnte, zu verhindern, dann bringt er noch reines Kupferoxyd in einer Länge von 2—3 Centimetern (8—12 Linien) darüber, und füllt die Röhre vollends beinahe ganz mit Kupferſpänen. Döbereiner vermengt die Subſtanz mit dem 18 bis 20fachen ſeines Gewichts Kupferoxyd, und bringt noch darauf eine 1—2 Zoll lange Lage von Kupferfeile. Dieſe Lage Kupferfeile iſt beſonders wichtig, um theils alle Feuchtigkeit durch die Hitze, die ſie leicht annimmt, vollſtändig verjagen zu können, theils vorzüglich, um die ſalpetrige Säure, die ſich etwa durch die Verbindung des Stickſtoffs der zu analyſirenden Subſtanz mit dem Sauerſtoff des Kupferoxyds gebildet haben könnte, durch die rothglühende Kupferfeile wieder zu zerſetzen, und ſo den Stickſtoff als Stickgas übergehen zu machen. Ure fügt nun zu all dieſem ½ bis 1 Gramme Amianthfäden hinzu, die durch ihre Capillar=Anziehung dem heißen

Theile der Röhre ſchnell alle Feuchtigkeit entziehen, und jede Urſache des Springens der Röhre (wenn ſich die Feuchtigkeit zu Tröpfchen ſammelt) entfernen, auch verhindern, daß durch das ſich entbindende Gas nichts vom Kupferoxyde oder von den Kupferſpänen zerſtreut werde. Döbereiner und Buſſy dringen mit Recht darauf, die zu unterſuchende Subſtanz in vollkommen trockenem Zuſtande, in welchen ſie unter der Luftpumpe durch Schwefelſäure gebracht worden iſt, mit dem gleichfalls vollkommen trockenen Kupferoxyde zuſammen zu reiben, und damit während dieſer Operation nicht von neuem Feuchtigkeit angezogen werde, die Agathſchale oder den Glasmörſer, in welchem das Zuſammenreiben geſchieht, ſo wie auch das Piſtill wohl zu erwärmen, da indeſſen wegen der großen hygrometriſchen Anziehung, welche das Kupferoxyd, ſo wie auch wohl manche zu analyſirende Subſtanz zur Feuchtigkeit hat, es wohl nicht verhindert werden kann, daß trotz all jener Vorſicht nicht etwas Feuchtigkeit angezogen werden ſollte, da doch das Zuſammenreiben nicht ſo ſchnell abgethan werden kann, ſo möchte ich dem Vorſchlage Ure's den Vorzug geben, ſowohl das Kupferoxyd als die zu unterſuchende Subſtanz ſich durch Ausſetzen an die Luft mit Feuchtigkeit ſättigen zu laſſen, dann in einem wohl verſchloſſenen Glaſe zu verwahren, bei Anſtellung des Verſuchs ſelbſt durch ſcharfe Austrocknung durch die bekannten Mittel den verhältnißmäßigen Theil Feuchtigkeit zu beſtimmen, und für die zum Verſuche ſelbſt verwendete Menge in Rechnung zu bringen. Nun zieht man das öffene Ende der Röhre an der Lampe aus, damit der Durchmeſſer derſelben ſehr verringert wird, welches ausgezogene Ende ohngefähr eine Länge von 3 Zoll haben kann. Dieß iſt nothwendig, um die Verkittung oder die kleine Röhre von elaſtiſchem Harz, womit die zweite Röhre

anpaſſen muß, entfernt genug vom Feuer ſich befinde, was dann beſonders nothwendig wird, wenn man die Feuchtigkeit nach dem zweiten Verfahren (B) ihrer Menge nach beſtimmen will. Indeſſen erwächſt, wie Biſchoff richtig bemerkt, dadurch allerdings die Schwierigkeit, daß ſich ein Theil des erzeugten Waſſers ſchon am Ende der Verbrennungsröhre und im Kaoutſchouk ſelbſt, das zur luftdichten Verſchließung ſonſt ſo bequem iſt, verdichtet, und alſo, wenn das zweite Verfahren angewandt werden ſoll, die Beſtimmung des Waſſers in dieſem nicht wohl geſchehen kann, und bei Anwendung des Verfahrens, von dem hier zunächſt die Rede iſt, das in der Röhre zurückbleibende Waſſer die ganze Berechnungsart unmöglich macht. Es bleibt hier nichts anders übrig, als dieſen ausgezogenen Theil der Röhre nach dem Verſuche abzuſchneiden, bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit hinlänglich ſtark zu erhitzen, für ſich zu wägen, und das Gewicht zum Gewichte der übrigen Verbrennungsröhre hinzuzufügen. Die nun ſo zugerichtete Röhre wird auf einer Wage, die bis auf $\frac{1}{10}$ Gran ziehen muß, ſorgfältig gewogen, bringt dann an den ausgezogenen Theil der Röhre eine andere von einem viel kleinern Durchmeſſer als die Verbrennungsröhre, nehmlich höchſtens $\frac{1}{4}$ einer Linie, und verbindet ſie damit luftdicht, entweder vermittelſt eines kleinen Korkſtöpſels, oder auch durch ein kleines Rohr von elaſtiſchem Harz, welches an beide Röhren mit feinen Seidenfäden angebunden wird. Die fernere Entbindungsröhre muß ohngefähr eine verticale Länge von 8 Zoll haben, und ihr Ende, welches gekrümmt iſt, ſo daß das Gas aufgefangen werden kann, muß unter eine Glocke reichen, welche mit Queckſilber angefüllt und genau graduirt iſt, damit man geradezu die Menge des erhaltenen Gaſes ableſen kann. Döbereiner empfiehlt

der größeren Bequemlichkeit wegen eine geſättigte Kochſalzauflöſung, wobei jedoch nicht die gehörige Genauigkeit zu erreichen iſt.

2) Die Verbrennungsröhre ſelbſt wird am beſten durch ein Drathgitter unterſtützt. Weder Ure noch Döbereiner noch Buſſy gebrauchen die Umhüllung mit Zinnfolie, die Berz. zuerſt anwendete. Biſchoff fand, daß ohne dieſe Hülfe der Verſuch nicht zu einem erwünſchten Ende gebracht werden konnte, weil, ſo wie das Glas in der hier nothwendig erforderlichen Rothglühhitze weich wurde, das Gas ſich (wegen der ungleichen Stärke des Glaſes) an einer oder der andern Stelle einen Ausgang machte. Da er aber fand, daß das Zinn mit dem Glaſe jedesmal als Oxyd an einzelnen Stellen zuſammenſchmolz, wo dann das Abwägen nach dem Verſuche keine genauen Reſultate geben konnte, ſo wandte er als Ueberzug der Verbrennungsröhre dünnes Platinblech an, was auch völlig der Erwartung entſprach, indem nun die Hitze bis zum Austreiben des letzten Gasbläschens verſtärkt werden, und die leicht aus dem Ueberzug herausgenommene Glasröhre mit aller Genauigkeit gewogen werden konnte. Man bedient ſich zur Erhitzung der Röhre beſſer des Kohlenfeuers als der Weingeiſtlampe, weil durch letztere die Hitze zu ſehr auf einzelne Punkte concentrirt wird. Man fängt mit dem Erhitzen bei dem Theile der Röhre an, welcher die Kupferſpäne enthält. Wenn derſelbe bis zum Rothglühen erhitzt worden iſt, ſo bringt man den nächſten Theil auf die nämliche Temperatur, und ſo geht man immer weiter, indem die Hitze des vorhergehenden Theils immer unterhalten wird, ſo daß am Ende die ganze Röhre vollkommen dunkelroth glühend iſt. Man darf die Röhre nur gradweiſe erhitzen, damit die Entbindung des Gaſes langſam und regelmäßig erfolge,

und von dem zu raſch ſich entwickelnden Gaſe nicht etwa ein Theil des Inhalts der Röhre mit fortgeriſſen werde. Wenn ſich kein Gas mehr entbindet, ſo nimmt man das Feuer weg, und die Arbeit iſt beendigt. Sie iſt wohl von Statten gegangen, wenn ſich während derſelben keine röthlichen oder rußigen Dämpfe zeigten. Die erſteren würden die Bildung der ſalpetrigen Säure anzeigen, die nicht in Rechnung gebracht werden könnte, ſo wie die zweiten, daß die Subſtanz nicht vollkommen zerſetzt worden iſt. Wenn man indeſſen jene oben gegebene Regel der allmähligen Erhitzung vom vordern Theile an gehörig befolgt, ſo wird jener ſtörende Erfolg nicht eintreten. In dem Maße, als der Apparat erkaltet, ſteigt das Queckſilber in der Entbindungsröhre. Man merkt die Höhe an, bis zu welcher es vom Niveau des Queckſilbers an gerechnet geſtiegen iſt, und nimmt nun den Apparat aus einander.

3) Jetzt wägt man die Entbindungsröhre von neuem mit aller Sorgfalt, und erfährt ſo den Gewichtsverluſt, den ſie erlitten hat. Die in die Glocke übergegangenen Gaſe ſind die wenige atm. Luft des Apparats, kohlenſ. Gas und Stickgas. Um die Menge des erſteren zu beſtimmen, wenn hiebei von der höchſten Genauigkeit die Rede iſt, muß man den Inhalt der Entbindungsröhre durch Füllen mit Queckſilber und Abwägen deſſelben ausmitteln, und die Menge, welche in der Verbrennungsröhre in den Zwiſchenräumen ihres Inhalts Platz fand, wird dadurch gefunden, daß man in dieſelbe Waſſer bis zur Anfüllung derſelben gießt, und aus dem Gewichte deſſelben das Volumen herleitet. Für die ausgetriebene atm. Luft iſt aber am Ende der Operation in dem Apparate eine verhältnißmäßige Menge des Gaſes zurückgeblieben, die leicht beſtimmt wird, wenn man denjenigen Raumes-Theil, den das Queck-

ſilber in der Entbindungsröhre einnimmt, abzieht, und auf den Grad der Verdünnung Rückſicht nimmt, der aus der Höhe, bis zu welcher das Queckſilber in dieſer Entbindungsröhre geſtiegen iſt, erkannt wird. Die Menge des kohlenſauren Gaſes in der Glocke beſtimmt man, indem man in einer graduirten Röhre einen Theil deſſelben mit Aetzkalilauge oder auch nur ſchwach befeuchtetem Aetzkali eine hinlängliche Zeit in Berührung läßt, oder auch durch Barytwaſſer. Zieht man nun die ſo gefundene Menge von der ganzen Gas-Menge ab, ſo iſt der Reſt, die atm. Luft der Gefäße + Stickgas. Da man nun die Menge der erſteren durch das obige Verfahren ſich bekannt gemacht hat, ſo giebt dieſe Menge, vom Rückſtande abgezogen, die des Stickgaſes. Nun hat man nur noch zu dem gefundenen Volumen des kohlenſ. Gaſes und Stickgaſes das Volumen des im Apparate zurückgebliebenen Gaſes zu addiren, indem man daſſelbe verhältnißmäßig den beiden Gaſen zutheilt. Nun iſt die ganze Berechnung des Kohlenſtoffs, Waſſerſtoffs, Stickſtoffs und Sauerſtoffs, die hier möglicherweiſe vorkommen können, höchſt einfach. Der Gewichtsverluſt der Röhre iſt nehmlich gleich der Gewichtsmenge der in Unterſuchung genommenen organiſchen Subſtanz plus dem Gewichte des Sauerſtoffs des Kupferoxyds, welche zur vollkommenen Oxydation der Elemente derſelben (mit Ausnahme des Stickſtoffs, der unverbrannt als Stickgas entweicht) aufgegangen iſt. Die Gewichtsmenge des kohlenſauren Gaſes und des Stickgaſes ergiebt ſich aus ihrem Volumen; man zieht nun die Zahlen, welche den Gewichtsverluſt der Verbrennungsröhre und das Gewicht der beiden Gasarten ausdrücken (dieſe Gewichte in gleicher Benennung von Granen, Grammen u. ſ. w.) von einander, der Unterſchied oder der Reſt giebt die Menge des gebildeten

Waſſers. Aus der ſo gefundenen Menge der Kohlen- ſäure, des Stickgaſes und des Waſſers berechnet man ſodann die Gewichtsmenge des Carbons, Stickſtoffs und des Waſſerſtoffs, der Unterſchied der Summe die- ſer Gewichte und des Gewichts der verbrannten Sub- ſtanz giebt dann die Menge des in letzterer ſchon vor- handen geweſenen Sauerſtoffs.

Die Berechnungen werden ſehr erleichtert, wenn man für die drei Elemente des Waſſerſtoffs, Sauer- ſtoffs und Kohlenſtoffs die ſtöchyometriſchen Verhältniß- zahlen: Sauerſtoff = 8
Waſſerſtoff = 1
Kohlenſtoff = 6 nimmt, wo dann Waſſer = 9 Kohlenſäure = 22 iſt *). Wenn nun
das Gewicht der analyſirten Subſtanz = g
das des erzeugten Waſſers = a
das der erzeugten Kohlenſäure = c

iſt, ſo iſt der Waſſerſtoff $= \frac{a}{9\,g}$

der Kohlenſtoff $= \frac{3\,c}{11\,g}$

der Sauerſtoff $= 1 - \left(\frac{a}{9\,g} + \frac{3\,c}{11\,g}\right)$

und wenn zugleich Stickgas mit übergegangen wäre, ſo würde, wenn die darnach beſtimmte Menge des Stickſtoffs = d wäre,

der Sauerſtoff $= 1 - \left(\frac{a}{9\,g} + \frac{3\,c}{11\,g} + d\right)$

---

*) Dieſe Zahlen, welche übrigens in demſelben Verhältniſſe wie die von uns ſonſt nach Berz. gebrauchten Werthe ſte- hen, geben eine einfachere Rechnung wie dieſe, und ſind deßwegen hier gebraucht.

ſeyn. Damit ergiebt ſich nun die letzte Berechnung in einem allgemeinen Ausdrucke dargeſtellt folgendermaßen:

Das Gewicht der zu analyſirenden Subſtanz ſey $= g$,
der entwickelten Kohlenſäure $= c$,
des Stickgaſes $= d$,
der Röhre mit dem ganzen Inhalte
vor der Verbrennung $= R$,
nach der Verbrennung $= r$,
ſo iſt, wenn man das Gewicht des erzeugten Waſſers $= w$ ſetzt,

$$c + d + w = R - r$$
$$w = R - r - (c + d)$$

mithin der Waſſerſtoff $= \frac{R - r - (c + d)}{9 g}$,

der Kohlenſtoff $= \frac{3 c}{11 g}$

der Sauerſtoff $= 1 - \left(\frac{R - r - (c + d)}{9 g} + \frac{3c}{11 g}\right)$

B. Um dieſe Art der Beſtimmung durch eine zweite zu controliren, kann man nun auch bei der Zerlegung durch das Kupferoxyd den Apparat ſo einrichten, daß man, wie bei dem Verfahren mit dem chlorinſauren Kali (479) das Waſſer auffängt, und ſein Gewicht unmittelbar beſtimmt. Sehr zweckmäßig ſcheint es für dieſen Fall nach Biſchoffs Rath, die Verbrennungsröhre zugleich zur Aufnahme des geglühten ſalzſ. Kalks einzurichten, um jener Schwierigkeit der Einſaugung oder Anhängung des Waſſers an das Kaoutſchouk, das zur luftdichten Verbindung der Röhren dient, zu entgehen. Er füllte zu dem Ende eine hinlänglich lange Glasröhre mit dem Gemenge aus Kupferoxyd und der zu analyſi-

renden Subſtanz, brachte darauf eine ganz kurze, blos an dem einen, von dem Gemenge abgekehrten, Ende offene Röhre, welche die Oeffnung der Röhre ſo weit verſchloß, daß durch die Gasentwicklung nichts von dem Gemenge hervorgetrieben werden konnte (ſtatt welcher nach Ure's Vorſchlag die Amianthlage noch zweckmäßiger ſeyn würde), dann wurde noch eine zweite Glasröhre in die Verbrennungsröhre und darauf der geglühte ſalzſ. Kalk gebracht. Das Ende der ganzen Röhre verband er endlich mit der Entbindungsröhre durch Kaoutſchouk. Beſtimmt man nun das Gewicht der Röhre mit ihrem ganzen Inhalte vor der Verbrennung, ſo ergiebt ſich aus der Gewichtsabnahme nach der Verbrennung die Menge des entwickelten kohlenſ. Gaſes und Stickgaſes, ſchneidet man hierauf den mit ſalzſ. Kalk gefüllten Theil der Röhre ab, und wiegt ihn beſonders, ſo giebt die Gewichtszunahme (das Gewicht dieſes beſondern Theils war aber ja vor der Operation nicht bekannt, und es ſcheint mir alſo dieſes Verfahren nur dann anwendbar, wenn man in der Entbindungsröhre eine mit dem ſalzſ. Kalk gefüllte Röhre gebracht hat, die mit ihrem Inhalte vorher gewogen war), die Menge des erzeugten Waſſers. Da nun die Quantität der entwickelten Kohlenſäure und des Stickgaſes ſich auch unmittelbar beſtimmen läßt, ſo bürgt die Uebereinſtimmung dieſes Reſultats mit dem auf jenem Wege gefundenen für die richtige Ausführung der Analyſe. Eine ſehr zweckmäßige Einrichtung, um das Waſſer um ſo vollſtändiger durch den ſalzſauren Kalk abſorbiren zu machen, und die entwickelten Gaſe mit mehr Leichtigkeit zu meſſen, haben Gay-Luſſac und Liebig in ihrer Abhandlung über die Zerlegung des Knallſilbers (Schw. J. N. R. XI. 129) angegeben.

Prout *) hat zur bequemen Anſtellung dieſer Zerſetzungsverſuche mit Kupferoxyd einen Apparat angegeben, der jedoch, ſo wie er eingerichtet iſt, nicht die volle Sicherheit gewährt, alles Waſſer aus der Oxydations-Röhre ausgetrieben zu haben, und daher auf keine Weiſe zu ſichern Reſultaten führen kann. Auch ſieht man nicht den Nutzen davon ein, auf beſondere mechaniſche Vorrichtungen zu raffiniren, wo Einfachheit am ſicherſten zum Ziele führt.

481. Nöthige Rückſicht auf das bei Zerlegung durch Kupfer-Oxyd erzeugte Kohlenoxydgas.

Die ganze Sicherheit des im vorigen §. auseinandgeſetzten Verfahrens beruht darauf, daß beim Verbrennen der organiſchen Subſtanzen durch Kupferoxyd der Kohlenſtoff jedesmal vollkommen zur Bildung von Kohlenſäure, und der Waſſerſtoff zur Bildung von Waſſer verbrannt werde, der Stickſtoff dagegen unverbrannt als Stickgas übergehe. Die Chemiker, welche ſich vorzüglich mit dieſem Verfahren beſchäftigt haben, behaupten nun auch dieſen Erfolg bei gehöriger Leitung des Proceſſes nach den oben angegebenen Regeln. Allein G. Biſchoff ſcheint es durch eine Reihe von Verſuchen außer allen Zweifel geſetzt zu haben, daß außer jenen Erzeugniſſen der Zerſetzung jedesmal auch Kohlenoxydgas mit übergehe, in dem Verhältniſſe mehr, in welchem die Subſtanz reicher an Kohlenſtoff iſt, aber auch ſogar bei Verbrennung von Materie, welche ſchon für ſich viel Sauerſtoff enthalten, namentlich der Weinſteinſäure. Man würde alſo einen großen Irrthum begehen, wenn man nach Abzug des kohlenſ. Gaſes und der mit übergegangenen atm. Luft den Reſt für reines Stickgas nehmen wollte. Es iſt vielmehr jedesmal noch eine beſondere

*) Schw. J. XXIX. 487.

Prüfung dieſes Rückſtandes erforderlich, den man (oder kleineren Portionen deſſelben) mit ſeinem gleichen Volumen Sauerſtoffgas in der Detonations-Röhre verpuffen muß. Man wird daſſelbe daran erkennen, daß die erzeugte Kohlenſäure, welche man durch Aetzkali (oder bei kleineren Quantitäten auch nur durch das Sperrwaſſer) abſorbiren läßt, ihrem Volumen nach doppelt ſo viel ausmacht, als die Luftverminderung, welche in Folge der Detonation eintrat. Wenn das Kohlenoxydgas etwa mit ziemlich viel Stickgas vermengt iſt, ſo kann es wohl nöthig ſeyn, daß man außer dem Sauerſtoffgaſe auch noch Waſſerſtoffgas hinzuſetzen muß, um nur erſt den Verbrennungsproceß einzuleiten. In allen den Fällen, wo auf dieſes Kohlenoxydgas keine Rückſicht genommen worden iſt, verdienen daher die Reſultate der Analyſen kein vollkommenes Zutrauen (vgl. Biſchoff's Abh.). Aus meinen Verſuchen möchte ich ſchließen, daß dieſe Erzeugung des Kohlenoxyd-Gaſes verhindert wird, wenn man ſtatt einer Glasröhre eine kupferne Röhre zur Verbrennungsröhre nimmt, und da die Art des Verfahrens, wo man das Waſſer durch ſalzſ. Kalk auffängt, und ſein Gewicht beſtimmt, doch eine größere Sicherheit gewährt, ſo möchte ich, da in dieſem Falle die Verbrennungsröhre nicht gewogen zu werden braucht, und alſo die Oxydation des Kupfers der Röhre kein Hinderniß iſt, dieſen Apparat vorziehen, um der ſo ſchwierigen Zerlegung des nach Wegſchaffen des kohlenſauren Gaſes zurückbleibenden Gasrückſtandes zu entgehen.

482. **Zerlegung durch unmittelbares Verbrennen im Sauerſtoffgaſe, und vermittelſt des Durchtreibens durch glühende Röhren. Sauſſures Verſuche mit ätheriſchen Oelen.**

Die flüchtigen Subſtanzen der organiſchen Reiche,

namentlich die ätheriſchen Oele, geſtatten dieſe Art der Zerlegung durch Kupferoxyd nicht, da ſie ſich verflüchtigen, ehe die Hitze einen Grad erreicht, um den Oxydationsproceß einzuleiten. Sie gewähren auch nicht den Vortheil, wie gewiſſe noch flüchtigere Subſtanzen, z. B. Aether, Alkohol, Blauſäure, ſich in Geſtalt eines Dunſtes, der ſich ſchon bei einer mäßigen Temperatur bildet, mit Sauerſtoffgas verpuffen zu laſſen. Sauſſure hat daher zu ihrer Zerlegung folgenden Weg eingeſchlagen, der allerdings noch am ſicherſten zum Ziele führt. Er rieb ein Gramm derſelben mit 60 Grammen ſehr feinen völlig durch Glühen getrockneten Kieſelſandes, während einer oder zwei Minuten zuſammen, und brachte von dem Gemenge $2\frac{1}{2}$ Gr. in einer mit 250 Kubikcentimetern (ohngefähr 15 Kubikzollen) Sauerſtoffgas gefüllten Röhre zum Glühen. Die Menge des verbrannten Oeles konnte dadurch am genaueſten beſtimmt werden, daß man die übrigen $58\frac{1}{2}$ Gr. des Gemenges glühete, und aus dem Verluſte den Oelgehalt des dem Verſuche unterworfenen Gemenges berechnete. Hiebei wurde nun eine beſtimmte Menge Kohlenſäure erhalten. Aus dieſer ließ ſich nun die Menge des **Kohlenſtoffs** berechnen. Da ſich indeſſen immer noch einige flüchtige Theile der Zerſetzung entzogen, ſo ſuchte S. den **Kohlenſtoffgehalt** insbeſondere auch dadurch zu beſtimmen, daß er etwa 20 Grammen Oel durch eine rothglühende Porcellanröhre zerſetzte. Wird dieſer Proceß ſorgfältig geleitet, ſo daß kein flüſſiges Oel entſteht, ſo erhält man ſehr genaue Reſultate, die zur Ergänzung der auf anderm Wege gewonnenen dienen können. Die erhaltene Kohle durch Rechnung in Kohlenſäure übertragen und zuſammen gehalten mit der durch Verbrennen dargeſtellten, zeigte die in dem Oele befindlichen Mengen von Sauerſtoff und Waſſerſtoff an.

Die Zerſetzung durch eine glühende Röhre gewährt den Vortheil, daß man aus der Analyſe des dabei ſich bildenden brennbaren Gaſes die Anweſenheit ſelbſt kleiner Mengen Oxygen in dem Oele ſicherer als durch unmittelbare Verbrennung des Oeles finden kann, weil dieſes Oxygen ſich in dem erhaltenen Gaſe (das S. für ein Gas hydrogène oxy-carburé anſieht) in größerer Menge verhältnißmäßig befindet, als in der ganzen Maſſe des Oels.

Sauſſure giebt die Art der Berechnung, um aus der erhaltenen Kohlenſäure und dem verzehrten Sauerſtoffgaſe die Menge des Waſſerſtoffs und Sauerſtoffs des Oels zu beſtimmen, nicht weiter an, ſie beruht aber auf folgender Erwägung. Aus der Kohlenſäure kann man die Menge des Kohlenſtoffs dem Gewichte nach genau beſtimmen. Zieht man dieſe Menge von der Menge des verbrannten Oels ab, ſo giebt der Reſt den Gehalt an Waſſerſtoff und Sauerſtoff. Aus der Menge des verbrauchten Sauerſtoffgaſes läßt ſich nun beſtimmen, ob dieſer Reſt als bloßer Waſſerſtoff in Rechnung zu bringen iſt, oder ob ein verhältnißmäßiger Theil Sauerſtoff dabei war. Es iſt nehmlich einleuchtend, daß was nicht als Kohlenſäure nach dem Verbrennen erſchien, nur Waſſer ſeyn konnte. Aus dem verbrauchten Sauerſtoffgaſe kann man nun die Menge dieſes Waſſers und ſomit die Menge des Waſſerſtoffs beſtimmen. Was nun noch am Gewichte des Ganzen fehlt, iſt Waſſer, das nach ſeinem verhältnißmäßigen Gehalt an Sauerſtoff und Waſſerſtoff in Rechnung gebracht wird. Betrug die Menge des erzeugten kohlenſ. Gaſes dem Volumen nach gerade ſo viel als die Menge des verzehrten Sauerſtoffgaſes, ſo iſt der Unterſchied der Gewichtsmenge des aus dem kohlenſ. Gaſe berechneten Kohlenſtoffs und des verbrannten Oels ohne weiteres als Waſſer zu berechnen. Wurde

weniger Sauerſtoffgas verzehrt als kohlenſ. Gas erzeugt, ſo iſt die Menge Sauerſtoff, die noch zur Bildung deſſelben erforderlich war, als Oxygen des Oels zu berechnen, und was dann am Gewichte des Oels fehlt, als Waſſer anzuſchlagen. Bei dieſen Verbrennungs-Verſuchen erhielt S. gewöhnlich auch etwas Ammoniak, aus welchem er nach Anleitung von S. 287 im erſten Bande den Stickſtoff berechnete.

Drittes Kapitel.

Von der Beſtimmung der Miſchung der organiſchen Materien durch die neuen Produkte, welche ſie unter gewiſſen Umſtänden geben.

483. Trockene Deſtillation der organiſchen Materien.

Die früher gebräuchlichſte Art der Zerlegung der organiſchen Materien war die Zerſetzung durch ſogenannte trockene Deſtillation, wenn ſie in angemeſſenen Apparaten der Einwirkung der Hitze ausgeſetzt, und die Produkte, die ſich hiebei erzeugen, ſorgfältig geſammelt wurden. In älteren Zeiten war dieß die gewöhnliche Art der Zerlegung, und man beging dabei den Irrthum, dieſe Produkte als ſchon vor der mit dieſen Subſtanzen vorgenommenen Operation in ihnen exiſtirend anzunehmen, und ihre Eigenſchaften und Kräfte darnach zu beſtimmen. Dieſe trockene Deſtillation kann indeſſen bei alledem dazu dienen, über die Miſchung der Subſtanzen im allgemeinen einige Aufklärung zu verſchaffen. So beurtheilt man nach der Menge des erhaltenen Ammoniaks den Stickſtoffgehalt einer ſolchen Subſtanz, und aus der Abweſenheit deſſelben in den Produkten der Deſtillation (wie z. B. beim Picromel, bei einigen Arten der thieri-

ſchen Fette) ſchließt man auf die Abweſenheit deſſelben. Die Menge der erhaltenen brennbaren Gasarten erlaubt Schlüſſe auf die Menge des Waſſerſtoffs und Kohlenſtoffs. Die Menge des letzteren wird beſonders auch aus der zurückbleibenden Kohle erkannt.

484. Aſche der organiſchen Körper. Potaſche. Unterſuchung derſelben. Soda.

Die Alkali- und Erdmetalle, ſo wie die Metalle im engern Sinne, welche die organiſchen Subſtanzen enthalten, laſſen ſich nur durch ein vollſtändiges Verbrennen der von der trockenen Deſtillation zurückgebliebenen Kohle, beim Zutritte der Luft, durch das ſogenannte Einäſchern darſtellen, wo ſie als Oxyde theils für ſich, theils in ſalziger Verbindung zurückbleiben. Dieſe Operation macht ſtets einen weſentlichen Theil der Analyſe der organiſchen Körper aus. So erhält man im Großen durch Einäſcherung der Bäume die Potaſche und durch Einäſcherung gewiſſer am Ufer des Meers wachſender Pflanzen, ſo wie der Seepflanzen ſelbſt, die Soda, deren Unterſuchung ein Objekt der analytiſchen Chemie werden kann. Die Güte einer ſolchen Potaſche beurtheilt man nach der Menge des Gehalts an wirklichem kohlenſäuerlichen Kali. Eine vergleichungsweiſe Zerlegung der verſchiedenen Arten von Potaſche nach ihrem Gehalt an wirklichem kohlenſäuerlichen Kali, ſalzſaurem Kali, ſchwefelſ. Kali und unauflöslichen Theilen, die vorzüglich aus Kieſelerde und Thonerde beſtehen, ergiebt ſich aus dem, was an ſo vielen Stellen dieſes Werkes vorgetragen worden iſt, von ſelbſt. Zur Vergleichung bedient man ſich des reinen kohlenſäuerlichen Kalis, das mit der zu unterſuchenden Potaſche auf denſelben Punkt der Trockenheit (den bei der Siedhitze des Waſſers) gebracht worden iſt. Man unterſucht nun, wie viel jenes

reine kohlenſ. Kali von einer beſtimmten Säure zur Sättigung bedarf. Man wählt am beſten die Salpeterſäure wegen der weiter anzuſtellenden Verſuche, und zwar keine zu concentrirte, ſondern etwa von 20° nach Baumés Aräometer oder 1165 ſpecif. Gewicht. Um die Rechnung bequem zu machen, nimmt man 1000 Theile von dieſer Säure und bemerkt genau die Quantität des reinen kohlenſ. Kalis, die zur Sättigung erforderlich iſt. Die Mengen derſelben Säure, welche erforderlich ſind, um gleiche Gewichtsmengen der verſchiedenen Arten von Potaſche zu neutraliſiren, geben nun unmittelbar die verhältnißmäßigen Mengen von reinem kohlenſäuerlichen Laugenſalz in denſelben. Die Menge des ſchwefelſauren Kalis beſtimmt man durch die Menge des ſchwefelſ. Baryts, den ſalpeterſ. Baryt in der Auflöſung einer beſtimmten gleichen Menge der verſchiedenen Arten von Potaſche hervorbringt, und eben ſo die Menge des ſalzſ. Kalis durch die Menge des Niederſchlags, den ſalpeterſ. Silber in der von der Abſcheidung der Schwefelſäure rückſtändigen Auflöſung hervorbringt. Die Menge der unauflöslichen Theile zeigt, der Rückſtand bei Auflöſung in dem 4fachen Gewichte Waſſer. So fand Vauquelin*) in den verſchiedenen Potaſche-Arten:

	rein. kohlenſ. Kali		ſalze K.		ſchwefelſ. K.		unauflösl. Theile.
Potaſche v. Danzig	0,542	—	14	—	154	—	79
Sächſiſche Potaſche	0,670	—	5	—	65	—	56
Amerik. Potaſche	0,743	—	20	—	154	—	2

Um den Eiſengehalt zu beſtimmen, der ſehr in Betracht kömmt, da die Potaſchenarten um ſo weniger zur Bereitung des Kryſtallglaſes brauchbar ſind, je mehr ſie davon enthalten, zieht man den unauflöslichen Rückſtand mit Salzſäure aus, und ſchlägt die Auflöſung

*) Scherers Allg. Journ. d. Chemie. IX. Band. S. 281.

durch blauſaures Eiſenkali nieder. Die verhältnißmäßigen Mengen des getrockneten Berlinerblaues geben die verhältnißmäßigen Mengen des Eiſenoxyds, das etwas über $\frac{1}{4}$ des Gewichts des Berlinerblaus beträgt.

Die verſchiedenen Sodaarten können eben ſo unterſucht werden. Sie enthalten neben dem kohlenſäuerlichen Natron gewöhnlich auch kohlenſäuerliches Kali, deren Abſcheidung von einander nach den oben vorgetragenen Regeln geſchieht. Den Jode-Gehalt der ſchlechteren Arten von Soda beſtimmt man auf die oben §. S. 209 angegebene Weiſe.

485. Unterſuchung der Miſchung der organiſchen Subſtanzen durch ihre ſogenannte freiwillige Zerſetzung.

Noch läßt ſich die Miſchung der organiſchen Subſtanzen aus den neuen Produkten, welche ſie bei ihrer ſogenannten freiwilligen Zerſetzung auf den verſchiedenen Stufen der Gährung geben, beſtimmen.

Im Ganzen gelangt man indeſſen auf dieſem Wege mehr nur zu einer qualitativen, als genauer quantitativen Beſtimmung, wenn gleich aus andern Gründen dieſe Art der Unterſuchung organiſcher Subſtanzen ſorgfältiger bearbeitet zu werden verdiente, als es in der letzten Zeit geſchehen iſt.

Erklärung der Kupfertafeln.

Tafel 1. Fig. 1. Gahns Löthrohr in ſeiner wirklichen Größe und Geſtalt, das meinige hat 7 Zoll Länge.

Fig. 2. Die einzelnen Theile deſſelben a. b. c. d. die mit Leichtigkeit zuſammengefügt werden können; a iſt das Hauptrohr, das man ſich am beſten von Silber verfertigen, oder wenigſtens mit einem ſilbernen Mundſtück verſehen läßt; b iſt der cylindriſche Luftbehälter, dem Gahn und Berz. die Länge eines Zolls und den Durchmeſſer eines halben Zolls geben. Die cylindriſche Form hat vor der platten, welche Bergmann dieſem Luftbehälter gegeben, den Vorzug, daß ſie weniger Raum einnimmt, und daß die Röhre c, welche der Luft den Ausgang gewährt, durch einen längeren coniſchen Zapfen in die dazu beſtimmte Oeffnung des cylindriſchen Behälters eingezwängt werden kann, wodurch bei einem anhaltenden Gebrauch ſie noch weiter geht, ohne loſe zu werden, ſo daß ſie beim Blaſen nicht herausfällt; d iſt ein kleiner Kopf, den man beim Blaſen auf die Röhre c aufſetzt, deren man mehrere mit Löchern von ungleicher Feinheit haben muß, um ſie nach Erforderniß wechſeln zu können. Am beſten iſt es, ſolche Röhren von Silber oder Platin zu haben. Die gewöhnlich gebräuchliche Oeffnung darf nicht feiner als die Spitze einer Nadel ſeyn. Dieſe kleinen Köpfchen ſind, wie Berz. bemerkt, eine weſentliche Verbeſſerung des Löthrohrs. Sie überziehen ſich mit Ruß; die Oeffnung wird dadurch ver-

ſtopft, oder ſie verliert die Rundung, ſie muß dann gereinigt, und das Loch mit einer Nadel geöffnet werden, was nicht ſo leicht iſt. Dieſem helfen die Köpfchen von Platin am beſten ab. Wenn ſie zu unrein geworden ſind, lege man ſie auf eine Löthrohrkohle, und glühe ſie mit Hülfe des Löthrohrs, worauf ſie ſogleich wieder rein werden, und das feine Loch ohne alle äußere Hülfe ſich öffnet. Sind ſie von Silber, ſo halten ſie dieß nicht aus, denn wenn man ſie zu ſehr erhitzt, daß ſie anfangen zu ſchmelzen, ſo kryſtalliſirt das glühende Silber beim Erkalten, und ſie werden ſo ſpröde, als wären ſie aus einem ungeſchmeidigen Metalle gemacht. f. iſt eine in einem rechten Winkel gebogene Röhre, die in die Oeffnung des cylindriſchen Luftbehälters eingeſetzt wird, die unter allen Graden gegen die große Röhre geneigt werden kann, und die Verz. einſetzt, wenn er ſich des Löthrohrs zum Glasblaſen bedient.

Fig. 3. Zeigt die von Berz. angegebene Lampe ab, deren man ſich bei Löthrohrverſuchen am beſten bedient, auf ihrem Stative, das aus einem dicken feſtſtehenden Meſſingdrathe beſteht 12 Zoll lang, der aber in der Mitte abgeſchraubt werden kann, ſo daß jedes Stück nur 6 Zoll lang iſt (der Bequemlichkeit des Einpackens halber). Er wird unten in c mit einer Schraube auf einem Kreuze befeſtigt, das aus zwei 6½ Zoll langen und ½ Zoll breiten Meſſingſcheiben beſteht, die man in d, e, von der Seite ſieht. Um zu verhindern, daß die Lampe ſich nicht zu tief auf dem Meſſingſtift ſenkt, ſetzt man einen durchbohrten Kork f auf, der ſo enge paßt, daß man mittelſt deſſelben die Lampe höher oder niedriger nach Bequemlichkeit ſtellen kann. Man erreicht denſelben Zweck auch durch eine Stellſchraube.

Fig. 4. Zeigt die Lampe von vorn. Sie iſt von verzinntem Eiſenblech, welches der Reinlichkeit halber la-

ſirt iſt, und hat eine etwas koniſche Geſtalt. Sie iſt $4\frac{1}{2}$ Zoll lang; an dem breitern hintern Ende a hat ſie $1\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmeſſer, und iſt daſelbſt mit einer Hülſe verſehen, vermittelſt deren ſie auf den Meſſingſtift der Stativs (ſ. 3.) geſteckt werden kann. An dem ſchmälern Ende b iſt ſie einen Zoll im Durchmeſſer, und hat auf der obern Seite nahe dem Ende eine runde Oeffnung c. von $\frac{3}{4}$ Zoll im Durchmeſſer. Dieſe Oeffnung wird von einer aufgelöthеten Kante von Meſſing umgeben, die $\frac{1}{4}$ Zoll hoch iſt, und inwendig mit einer Schraubenmutter verſehen iſt. Durch dieſe Oeffnung gießt man das Oel, und ſetzt den Docht in eine kleine längliche platte Hülſe von Eiſenblech ein, welche auf einer runden Scheibe von demſelben Stoffe feſtſitzt, und in die Oeffnung einpaßt. Der Meſſingring iſt ein wenig weiter, als die Oeffnung auf der Lampe, ſo daß die Scheibe, worauf der Docht mit ſeiner Hülſe ſitzt, loſe auf der hervorſpringenden Kante auf dem Boden des Meſſingrings ruhet. Wenn die Lampe nicht gebraucht wird, ſo wird ſie mit einem Deckel c verſchloſſen, der eingeſchraubt wird.

Herr Dr. Körner in Jena hat eine Beſchreibung und Abbildung eines Löthrohrs (Trommsd. N. J. d. Ph. VII. 2. S. 91) geliefert, das manche Bequemlichkeit beim Gebrauche gewährt, und alle Empfehlung verdient.

Fig. 5. Eine Zange, um während des Blaſens eine Probe feſt halten zu können. ab ſind zwei ſchmale Scheiben von Stahl (oder Meſſing), welche beide am Ende einen ſchmalen Anſatz von Platin bc, (c ſoll am Ende der Fig. ſtehen) haben, der durch ein Paar Nägel an den Stahl befeſtigt iſt. Dieſe Scheiben ſind in der Mitte durch Nägel mit einem dünnen Eiſenſtücke zuſammengefügt, welches zwiſchen ee liegt, wodurch ſie eine dop-

pelte Zange bilden, die am Ende a abſtehende breitere Schenkel von Stahl, und am Ende c zuſammenliegende dünne, ſchmale und lange Schenkel von Platin hat, welche durch die Federkraft des Stahles in Stücke bc zuſammengehalten werden. Um ſie zu öffnen hat jedes Stück bc ſeinen Knopf dd, welcher durch das eine geht, und an das andere befeſtiget iſt, auf die Art, daß wenn die Knöpfe dd mit dem Daumen und mit dem Zeigefinger gedrückt werden, die Platinſpitzen ſich trennen, und die Probe umfaſſen können, die nun, wenn das Drücken aufhört, von der eigenen Federkraft der Zange feſtgehalten wird. Das andere Ende der Zange, beſonders wenn es von gehärtetem Stahle iſt, dient kleine Proben von Mineralien abzubrechen.

Uebrigens verdient, was noch die weiteren Apparate zu Löthrohrverſuchen betrifft, Berzelius lehrreiche ausführliche Schrift über das Löthrohr zu Rathe gezogen zu werden.

Taf. II. ſtellt die von Dr. Eimbke in Schweigger's Journal N. R. I. 1. S. 87. beſchriebene Spirituslampe vor, auf welche ich im erſten Bande hingewieſen, und die ich nach eigener Erfahrung, was ihre Wirkſamkeit betrifft, ſehr empfehlen kann.

Fig. 1. ſtellt die ganze Lampe in halber Größe vor: abcd Körper der Lampe, de ein kleines Rohr von Meſſing, worin die gläſerne Röhre ef vermittelſt eines durchbohrten Korkſtöpſels waſſerdicht und zugleich beweglich eingeſchoben iſt. Sie dient theils die Lampe mit Spiritus, ſelbſt während ſie im Gebrauch iſt, zu füllen, theils nach beendigter Operation umgekehrt als Abflußröhre für den noch übrig gebliebenen Spiritus. gh ſind 2 von den 3 oben mit Schrauben verſehenen Füßen, vermittelſt welcher der Dochtenträger waſſerdicht angeſchraubt wird. ik

iſt der gewöhnliche Deckel der Lampe, um das ſchnelle Verdunſten des Spiritus zu verhüten, wenn erſtere nicht gebraucht wird.

Fig. 2. ein Längendurchſchnitt der Lampe nach der durch abcdfe (Fig. 1.) geführten Fläche.

Fig. 3. Anſicht des Bodens der Lampe von oben. abc die Löcher, wodurch die Schrauben gh Fig. 1. gehen, und de der Einſchnitt in der Platte bei d Fig. 1.

Fig. 4. Anſicht der Dochtenhalter von der Seite nach der Linie ab Fig. 3.

Fig. 5. Anſicht derſelben nach der Linie cd Fig. 3.

Fig. 6. Ein kleiner an einem Geſtelle, wie etwa das bekannte Guytonſche, zu befeſtigender und beweglicher Schmelzofen, unten mit einem kleinen Schornſteine verſehen, wodurch die Flamme ſpielt, oben ſich erweiternd. Man kann zur Verſtärkung der Hitze oben auf noch Aufſätze, wie bei dem Lavoiſierſchen Schmelzofen aufſetzen, nur darf ſich ihr Durchmeſſer nicht verengern. Man kann ſich dieſelben eigends vom Töpfer verfertigen laſſen, oder auch aus Porcellankruken, wie ſie ſich in den Apotheken befinden, denen man den Boden ausſchlägt, zurecht machen. Die beſte Stellung des untern cylindriſchen Rohrs über den Dochten lehrt bald der Gebrauch.

Fig. 7. Durchſchnitt dieſes kleinen Ofens mit einem darin hängenden kleinen Platintiegel. Zu Dochten dienen die gewöhnlichen, für die Argand'ſchen Lampen verfertigten. Ein Docht wird rund um den Dochthalter gelegt, einer über den mittelſten hohlen und breitgedrückten Cylinder a Fig. 4. und eben ſo über 2 cc; aber bb bleiben frei.

Durch Hülfe des Fig. 6 und Fig. 7. abgebildeten Aufſatzes kann man, vollends wenn man den Zug durch

eine Röhre noch verſtärkt, einen ſolchen Grad der Hitze hervorbringen, daß ein kleiner Platintiegel durch und durch hell roth glüht, und daher dieſe Lampe zu allen analytiſchen Operationen im Kleinen, durch welche Foſſilien im Schmelzfeuer aufgeſchloſſen werden ſollen, anwenden. Auch die Weingeiſtlampen mit einem Luftzuge nach Art der Argandiſchen leiſten ſehr gute Dienſte. Herr Dr. Körner hat eine beſonders zweckmäßig eingerichtete im 2ten Stücke des VII. Bandes von Trommsd. N. J. d. Ph. S. 91 beſchrieben und eine Abbildung davon geliefert, die nach dem Muſter der Argandiſchen eingerichtet iſt, deren Weingeiſtbehälter aber ſeitwärts ſteht, was zwar einerſeits vortheilhaft iſt, aber auch beim Gebrauch mehr Platz wegnimmt. Da der Gebrauch der Weingeiſtlampen in der analytiſchen Chemie ſo vielfach iſt, ja da man durch dieſelben bei allen kleineren Proben jede andere Art von Feuerung entbehrlich machen kann, ſo thut man wohl, ſich mehrere von verſchiedener Einrichtung anzuſchaffen, beſonders um zu gleicher Zeit mehrere Arbeiten vornehmen zu können.

Taf. III. Fig. 1. A. B. C. Die vom Aſſeſſor Gahn erfundene bequeme Vorrichtung, um Glasgefäße, mögen es nun Glocken, Cylinder u. ſ. w. ſeyn, beſonders auf der Queckſilberwanne feſt zu halten. Das hauptſächlichſte Stück ſieht man in Fig. 1. A von oben und in B im Profil. Es iſt von Holz und hat bei ab einen Einſchnitt, der $\frac{3}{4}$ der Tiefe des Stückes hat. In dieſen Einſchnitt wird ein Band von Taffet eingeſetzt, das an dem einen Ende einen ſtarken Saum hat, der nicht durch den Einſchnitt gehen kann; das Band wird gezogen, bis daß ſich der Saum bei ab in B befindet. Das Band wird nun ſo geleitet, wie es EE Fig. 1. A zeigt, kömmt zurück, und geht nach derſelben Seite, wo der Saum ſitzt, durch die Spalte fg (Fig. 1. B.), von wo es in das

koniſche Loch C (Fig. 1. A.) kömmt. Hier ſitzt ein Zapfen D. Dieſer Zapfen hat auch einen Einſchnitt, durch welchen das Band durchgezogen wird, und wo es mit einem ähnlichen Saum wie am andern Ende verſehen iſt, ſo daß es nicht auf dem Zapfen abgleiten kann. Das Band wird nun um den Zapfen gewickelt, der eingeſetzt wird. Das außerhalb liegende Band kann nun ſchlaff oder ſtraff gemacht werden, wenn der Zapfen nach der einen oder andern Seite gedreht wird. Wenn man nun in den ausgeſchnittenen Theil 1k in Fig. 1. A. eine umgekehrte Flaſche, Cylinder oder Glocke ſtellt, ſo kann dieſe durch Anziehen des Bandes vermittelſt des in ſeinem koniſchen Loche befindlichen Zapfens unverrückt befeſtigt, aber auch eben ſo leicht wieder weggenommen werden, wenn man durch Drehen in entgegengeſetzter Richtung das Band ſchlaff macht. Zu dieſem Apparat gehört nun noch die Vorrichtung IHM Fig. 1. C., die durch die Schraube LM an den Rand der Queckſilber= oder Waſſerwanne oder des Gefäßes, in welchem das Sperrwaſſer enthalten iſt, befeſtigt werden kann. Der aufrechtſtehende Arm derſelben iſt cylindriſch und mit einem beweglichen viereckigen Arm verſehen, der vermittelſt einer Schraube höher oder niedriger auf HL befeſtigt werden kann; dieſer viereckige Arm paßt zu dem viereckigen Loche auf dem Stücke B Fig. 1. das durch Zudrehung der Schraube N befeſtigt wird in jedem Punkte des Arms, wo man es wünſcht. Dadurch kann man die durch den Halter befeſtigte Glocke überall hinbringen, wohin man will, ſo weit nehmlich der Arm reicht.

Fig. 2. iſt ein gleichfalls von Gahn erfundener hölzerner Handgriff (Gahns Hand), um den Henkel von dem kleinen Gefäße Fig. 3. C. bequem faſſen zu können. Dieſen Handgriff ſieht man in Fig. 2. A im Profil und

in B von oben. Er beſteht aus drei Theilen, jeder für ſich mit C, D und E bezeichnet. D iſt der größte und hat einen mit punktirten Linien in der Figur angemerkten ausgeſchnittenen Kanal, der im Boden etwas weiter iſt als oben zu, und deſſen obere Breite relativ zu der des Handgriffs man bei F in der von oben geſehenen Figur ſehen kann. E iſt ein Keil, welcher zu dieſem Kanal paßt, welcher unten zu ein wenig weiter iſt, ſo daß der Keil nicht ausfallen kann, und der im Kanal hin- und zurückgeſchoben werden kann. Das Stück C iſt vorn zu auf der untern Seite ſo viel ausgeſchnitten, daß, wenn es gerade auf das ihm entſprechende Stück von D gelegt wird, es einen kleinen Mund bildet, um das Blech des kleinen Silberkeſſels (Fig. 3.) aufzunehmen. Es iſt bei D mit einem Stift befeſtigt, welcher durch beide geht, der auf ſeiner untern Seite eine Schraube und Mutter hat, wodurch man die Verbindung ſo feſt zuziehen kann, wie man es wünſcht. Durch das Vorſchieben des Keils wird der Mund, mit welchem man den Keſſel gefaßt hat, feſt geſchloſſen und der Keſſel dadurch ſicher gefaßt. Wenn man nun den Keſſel wieder niederſetzen will, ſo zieht man mit dem Daumen den Keil zurück, wodurch der Stift, welcher vorher gekrümmt, ſich gerade richtet. Der Keſſel wird nun vollkommen frei.

Fig. 3. A eine kleine ſilberne Schale oder Keſſel (von Silberblech), um über der Spirituslampe Waſſer u. ſ. w. ſchnell zum Kochen zu bringen, im Profil in B von oben; C iſt eine Art Handgriff von demſelben Blech. Inwendig iſt der kleine Keſſel vergoldet, und iſt nicht größer als 4 bis höchſtens 9 Unzen zu faſſen. Kocht das Waſſer oder ſonſt eine Flüſſigkeit darin, ſo iſt jener Handgriff Fig. 2. vorzüglich bequem zum Anfaſſen deſſelben.

Fig. 4. ein von Berzelius angegebener Ofen, deſſen Kapelle bequem dazu gebraucht werden kann, um alle die Operationen darauf vorzunehmen, wozu ich im I. Bande S. 357 fg. eine Eiſenplatte empfohlen habe. ADCB iſt ein von Eiſenblech gemachter, runder und inwendig mit Thon beſchlagener Ofen, welcher oberhalb des Roſtes DE, auf welchem das Feuer liegt, ſich erweitert. Ganz oben bei AB iſt er bedeckt mit einer runden Schüſſel von $\frac{3}{4}$ Ellen im Durchmeſſer und zwei Zoll Tiefe, die mit Sand gefüllt wird. Für kleine Deſtillationen hat dieſe Schüſſel beim Rande in C eine Vertiefung 6 — 8 Zoll weit und $\frac{3}{4}$ Zoll tiefer als die Schüſſel. Hinten geht der Rauchfang H ab, der $1\frac{1}{2}$ Ellen in die Höhe ſteigt. Die Einrichtung mit den Thüren des Feuerheerds und Aſchenheerds iſt wie bei andern Oefen. Letztere iſt mit Regiſtern verſehen. Will man eine ſchwache lang anhaltende Hitze haben, ſo legt man große Kohlen unter, und wenn dieſe angezündet worden, werden die Thüren verſchloſſen. Zu einer ſtärkeren Hitze werden nicht ſo große Kohlen erfordert, und mehr oder weniger Regiſter geöffnet.

Taf. IV. Fig. 1 — 5. iſt der kleine Apparat, den Berz. bei ſeinen Verſuchen der Zerſetzung organiſcher Subſtanzen durch hyperoxydirt ſalzſaures Kali angewandt hat, und den man gleichfalls gebrauchen kann, wenn man ſich ſtatt des letztern des Kupferoxyds bedient. Eine ausführliche Beſchreibung findet ſich in Trommsdorfs N. J. der Ph. I. S. 138 — 143.

Fig. 1. So iſt die Verbrennungsröhre von Glas erſt geſtaltet, um durch den Hals die Miſchung, welche man zerſetzen will, erſt hineinzubringen, um ſie dann in die Fig. 2. vorgeſtellte Form durch Hülfe der Lampe ausziehen zu können. Fig. 3. iſt das Glasgefäß

in ſeiner natürlichen Größe abgebildet, in welches der enge Hals der Glasröhre reicht, und in welchem ſich ein Theil des durch die Zerſetzung gebildeten Waſſers ſammelt. Dieſes Glasgefäß iſt mit der Glasröhre vereinigt durch eine Röhre von Federharz, von ungefähr einem Zoll Länge und von gehöriger Weite. Die Verfertigung dieſer Federharzröhrchen iſt von mir im II. Bde. §. 283. in der Anm. beſchrieben. Eine Hauptregel iſt, daß man den friſch geſchnittenen Rand des Federharzes ja nicht mit den Fingern berühre. Fig. 4. zeigt die Verbindung dieſer verſchiedenen Theile deutlicher. Der verlängerte Theil der Röhre dringt bis zu $\frac{1}{4}$ der Länge in das Glasgefäß ein. Die Tubulirung dieſes Glasgefäßes wird vermittelſt einer andern elaſtiſchen Röhre an eine lange mit ſalzſ. Kalk gefüllte Glasröhre befeſtigt. Der ſalzſ. Kalk wird bis zum Rothglühen erhitzt, ohne jedoch zum Fluß gebracht zu werden; hierdurch behält er ein ſchwammiges Gefüge, welches viel Fläche darbietet, ohne die Röhre zu ſchwer zu machen. Dieſe Röhre iſt 20 Zoll lang und $\frac{1}{2}$ Zoll weit; an ihren beiden Enden iſt ſie durch zwei kleine Röhren geſperrt, deren beide Oeffnungen, die in die große Röhre gehen, mit Muſſelin bedeckt ſind, um den ſalzſ. Kalk zu verhindern, herauszufallen. Dieſe kleinen Röhren ſind an die große Röhre mit Siegellack befeſtigt. Die eine von dieſen kleinen Röhren ſteht mit dem Glasgefäße A (Fig. 5.) vermittelſt einer elaſtiſchen Röhre C in Verbindung, die andere vereinigt ſich vermittelſt einer ähnlichen Röhre D mit einer Glasröhre, die beſtimmt iſt, die Gaſe in die pneumatiſche Wanne zu führen. In Fig. 5. ſieht man dieſen ganzen Apparat noch vollſtändiger. Hier ſieht man die Röhre mit Zinn umgeben zwiſchen Backſteine gelegt, wo die eine der Backſteinwände, um die Röhre zu ſehen, weggenommen

iſt. Man zündet das Feuer zuerſt unter dem vordern Theile der Röhre an (ſ. d. Grund hievon II. Bd. §. 478. 479.), und ſichert den hinterſten Theil gegen den Einfluß der Hitze ſorgfältigſt vermittelſt des Feuerſchirmes F. Unter der Glocke iſt das Glasgefäß mit abgebildet, in welchem ſich das Aetzkali befindet, durch welches das kohlenſ. Gas verſchluckt wird. —

Tab. V. Fig. 1. Ein Probierofen, der von Eiſenblech, inwendig mit Lehm ausgefüttert, gemacht iſt, im Proſpekt.

a. Das Mundloch, vor welches die Muffel innerhalb des Ofens geſetzt wird. b. Den Aſchenfall. c. Das Flammenloch, durch welches die Kohlen aufgerührt werden. ddddd. Schieber, wodurch das Mundloch, der Aſchenfall und Flammenloch können zugemacht werden. Alle dieſe Schieber müſſen in ihren Niethen leicht gehen, und einigen Spielraum haben, weil, wenn der Ofen in die Hitze kömmt, das Blech, aus welchem er verfertigt iſt, ſich etwas verzieht, und jene Schieber, wenn ſie gar zu genau eingepaßt wären, ſich dann klemmen würden. ee. Der Aufſatz, in deſſen Oeffnung die Kohlen geſchüttet werden. ff. Eiſerne Trallen, auf welchen die Muffel ruht, und können ſolche rund oder vierkantig ſeyn. g. Die Muffel, wenn ſolche im Ofen, und einige Kapellen darauf ſtehen. h. Ein Kranz, der auf den Probier-Ofen geſetzt und dadurch vermieden wird, daß die Kohlen beim Aufgeben nicht vorbeifallen, auch dient er, daß man, wie in einigen Fällen nöthig iſt, die Kohlen mehr aufhäufen, auch noch einen beſondern Aufſatz oder Hut anbringen kann. i) Der Hut, welcher zur Erhöhung des Ofens, und Verſtärkung der Hitze dienet, wenn man in außerordentlichen Fällen ein ungewöhnlich ſtarkes Feuer im Ofen nöthig hat. Nöthigenfalls könnte man auch dieſen Zug noch durch eine auf den Aufſatz geſetzte Zugröhre verſtärken.

Fig. 2. Ein Durchſchnitt des Probier-Ofens nach der Länge. a. Das Mündloch. b. Die Muffel mit dem Bodenblatt. c. Eine Kapelle, wie ſolche unter der Muffel ſteht. ddd. Umgekehrte Kapellen zum Abäthmen, welche ganz hinten vor und über einander geſetzt werden. ee. Die Trallen, auf welchen die Muffel ſtehet, mit dem vor die Mündung geſetzten Bleche (u). f. Das Zugloch. g) Das Flammenloch. hhh. Die Schieber zum Verſchließen der verſchiedenen Oeffnungen. iiii. Der Lehm, womit der Ofen innen ausgeſchmiert iſt. k. Der Roſt, auf welchem die Kohlen ruhen, daß ſie nicht ſogleich in den Aſchenfall ſich niederſetzen. mmmmm. Klammern von Eiſenblech, die inwendig an den Ofen genietet ſind, und den Lehm halten, wenn der Ofen ausgelegt wird. n. Ein Blech, das auf den Trallen vor dem Mundloch des Ofens liegt, auf welches glühende Kohlen zur Vermehrung der Hitze gelegt werden.

Fig. 3. Ein Maßſtab von zwölf rheinländiſchen Zollen für Fig. 1 und 2.

Ein ſolcher Probier-Ofen iſt bei den Kapellations- oder Abtreibungs-Arbeiten im Kleinen, von welchen §. 300 handelt, unentbehrlich. Man kann ihn ſehr zweckmäßig aus drei Stücken, die wohl in einander paſſen, und aus einander genommen werden können, verfertigen, nehmlich b (Fig. 1.) dem Aſchenheerd, a (Fig. 1.) dem Arbeits-Orte, und ee dem Aufſatze. Dadurch erleichtert man die etwa nöthigen Reparaturen des Ofens. Alle meine tragbaren von inwendig mit Lehm verſtrichenem Eiſenblech verfertigten Oefen beſtehen aus ſolchen Haupttheilen, die wohl in einander paſſen. Man erreicht dadurch noch den Vortheil, daß man dieſelben Theile zu verſchiedenen Zwecken gebrauchen kann, indem man z. B. auf denſelben Aſchenheerd zu einem für eine Kapelle eingerichteten Aufſatz gebracht. Doch

beſtehen die gewöhnlichen Probier-Oefen nur aus 2 Stücken, dem eigentlichen Ofen und Aſchenheerd und Arbeits-Ort beſtehend, und dem Aufſatze ee.

Fig. 4. Eine Muffel mit ihrem Bodenblatt, und dem Einſchnitte an der Seite — ein gleicher findet ſich auch am hintern Ende. Beide Theile können auch ein Ganzes ausmachen.

Fig. 5. Apparat zur Zerlegung der arſenikhaltigen Nickel- und Kobalt-Erze durch Chlorine-Gas (nach Berzelius) (ſ. die Kupfertafel X.)

Man bläſt auf ein Stück einer Barometerröhre 3 Zoll von dem einen Ende eine Kugel aus, ſo groß, daß ſie von dem zur Unterſuchung beſtimmten Erz-Pulver nur zu einem Drittel gefüllt wird, auf der andern Seite der Kugel zieht man die Röhre aus, bläſt in einer Entfernung von etwa 3 Zoll von der Kugel eine kleinere Kugel, und biegt die ausgezogene Röhre, ſo wie es D, E, F, G in Fig. 5 zeigt. Dieſer Apparat wird gewogen, worauf das Erz-Pulver durch die größere Oeffnung D eingelegt, und das Ganze wieder gewogen wird, wodurch man das Gewicht der Probe hat. Um Chlorine-Gas hineinzuleiten, bedient man ſich eines Entwicklungs-Apparats aus einem gewöhnlichen Glaskolben A, welcher zwei Pfund Waſſer enthalten kann, und worin man ein Gemenge von Kochſalz und Braunſtein in dem gewöhnlichen Verhältniſſe, um Chlorine-Gas zu machen, (I. Bd. S. 56 und 202) einlegt. Die Oeffnung des Kolbens wird mit einem paſſenden Pfropf von zwei Löchern durchbohrt, verſchloſſen. Das eine dieſer Löcher nimmt einen Trichter mit langer Röhre B auf, welche zugleich als Sicherheitsröhre dient. In das andere wird eine kleine rechtwinklig gebogene Röhre, durch welche das Gas hinausgeleitet wird, gepaßt. Das Gas muß, ehe es

mit der Probe in Berührung kömmt, waſſerfrei ſeyn, alſo durch geglühten ſalzſ. Kalk geleitet werden. Man legt daher in eine 6 Zoll lange gläſerne Röhre C ſehr kleine Stücke geſchmolzenen ſalzſauren Kalk von allem feineren Pulver befreit, welchen ſonſt das Gas mechaniſch mit ſich führen könnte, ſchließt die beiden Enden dieſer Röhre mit dichten Pfröpfen zu, wodurch kleine Stücke gläſerner Röhren geleitet werden, um eine Communication mit dem Apparate zu machen. Die Verbindungen geſchehen mit kleinen biegſamen Röhren von Kaoutſchouk (nach der ſchon oben gegebenen Anleitung verfertigt), wie ſie in der Fig. auf beiden Seiten dieſer Röhre dargeſtellt iſt. Der gerade herunter ſteigende Theil GH dieſes Apparats geht in eine Flaſche I herunter, welche zu $\frac{2}{3}$ mit deſtillirtem Waſſer gefüllt iſt. Dieſe Röhre iſt durch einen in den Hals der Flaſche eingepaßten Pfropfen geführt, durch welchen noch eine andere Röhre Ik geht, welche 24—36 Zoll lang iſt, und wodurch das Gas abgeleitet wird. Die Flaſche wird mit der Stellſchraube M ſo hoch geſtellt, als es nöthig iſt. Sobald dieſes ſo vorgerichtet iſt, füllt man den Kolben halb mit Waſſer, und darauf gießt man concentrirte Schwefelſäure durch den Trichter B nach und nach, bis die Gasentwicklung ihren Anfang nimmt; ſobald dieſelbe in vollem Gange iſt, läßt man den Apparat in dieſem Zuſtande, bis ein großer Theil der atmoſphäriſchen Luft verjagt worden iſt, und das Gas im Apparate einen gelblichen Schein hat, während welcher Zeit die Probe in der Glaskugel keine ſichtbare Veränderung erleidet. Nun ſetzt man unter die Kugel E die Weingeiſtlampe L, deren Docht man ſo weit heruntergezogen hat, daß die Flamme ſehr klein wird, und mit der Stellſchraube M paßt man den Abſtand der Flamme von der Kugel ſo, daß das Glas auf einem

Punkte zu glühen kömmt. Die Lampe wird unter die Probe geſetzt, erſt nachdem die Luft ausgetrieben iſt, um einer angehenden Röſtung auszuweichen, welche das Reſultat gänzlich vernichten würde. Wenige Augenblicke, nachdem das Feuer zu wirken angefangen, ſieht man eine orangegelbe Flüſſigkeit von der größern Kugel E zu der kleineren überdeſtilliren; ſie ſammelt ſich in der letzteren, und fließt endlich ins Waſſer herunter durch GH. Die Operation fährt nun ohne alle Aufſicht fort, wenn man bloß jede dritte Stunde, oder ſo oft die Gasentwicklung langſam zu werden anfängt, mehr Schwefelſäure zuſetzt. Sie geht hinreichend ſchnell, ſo lange in jeder Minute ein oder ein Paar Gasblaſen entweichen, die in der Flaſche jedesmal einen weißen Rauch abſetzen, der einen kleinen Theil der neugebildeten Chlorine-Verbindung enthält, die ſich bei der angegebenen Leitung der Operation in der Flaſche vollkommen verdichtet. Während des Fortgangs der Operation bildet ſich ſalzſ. Eiſen-Oxyd, welches ſich in rothen Schuppen zum obern Theil der Kugel E ſublimirt, und wenn die Gasentwicklung langſam geht, auch in der Röhre ED. Es iſt daher nützlich, dieſe ſo lange zu haben, daß die Sublimation die Verbindung bei D nicht erreiche. Ein anderer Theil dieſes Salzes geht nach EF. Sobald der Chlorine-Arſenik und Chlorine-Schwefel ſich auf dieſem rothen Sublimat condenſiren, ſo wird es weiß und kryſtalliniſch, und während der fortgehenden Operation wird ein kleiner Theil nach F heruntergeführt. Dieſe Kugel iſt nur deßhalb angebracht, um dieſen Theil des Eiſenſalzes zu ſammeln, welcher auf dieſe Art mechaniſch heruntergeführt werden könnte. Es bleibt auf dem Bogen liegen, und iſt in der Form dieſer weißen Kryſtalle in den flüſſigen Chlorine-Verbindungen unauflöslich. Ohne die

Kugel F könnte das Eiſenſalz mechaniſch in die Flaſche I mit fortgeriſſen werden. Gewöhnlich iſt die Operation innerhalb 12 Stunden beendigt. In dem Augenblicke, da man ſie abbricht, iſt die inwendige Seite des kleinen Apparats von der großen Kugel an bis zu der Oeffnung in H von der Chlorine-Verbindung benetzt. Um dieſe abzuſcheiden, werden die Kugeln E und F mit der Röhre von D zu G auf einmal gelinde erhitzt, aber bei einer ſolchen Temperatur, die das Eiſenſalz nicht verflüchtigen kann. Die weiße kryſtalliniſche Maſſe wird allmählig roth, und es bleibt endlich nur das Eiſenſalz zurück. Um nun alle Spur der Doppelſäure (wie Berz. ſie der ältern Anſicht gemäß nennt), zu entfernen, läßt man einen etwas heftigen Strom von Gas den Apparat während des Erkaltens durchfahren, in welcher Abſicht man durch den Trichter B eine verdünnte Auflöſung von kohlenſ. Kali eingießt. Die weitere Zerlegung des in der Kugel zurückgebliebenen ſalzſ. Nickel oder Kobalt, die man mit dem ſalzſ. Eiſen vereinigt, ſo wie die Beſtimmung des Arſeniks und Schwefels aus der in die Flaſche übergegangenen Doppelſäure, ergiebt ſich von ſelbſt aus dem, was oben unter §. 375. aus einander geſetzt iſt.

Dieſer Apparat iſt mit kleinen Abänderungen zu ſehr vielen analytiſchen Operationen anwendbar, namentlich:

a) zur Abſcheidung des Eiſen-Gehalts aus manchen Foſſilien;

b) zur Zerlegung mancher Metallverbindungen durch Waſſerſtoffgas, in welchem Falle man in den Kolben

A Zink oder Eiſenfeile bringt, und durch verdünnte Schwefelſäure die Gasentwicklung bewirkt;

c) zur Zerlegung mancher Metallverbindungen durch geſchwefeltes Waſſerſtoffgas, zu deſſen Bildung die nöthigen Materialien in den Kolben A gebracht werden. Die Röhre C mit dem ſalzſ. Kalke iſt nicht in allen Fällen nöthig, und ſtatt des Kolbens A kann man auch eine gewöhnliche Entbindungs-Flaſche nehmen. In allen Fällen wird die zu analyſirende Probe in die Kugel E gebracht, und durch die Weingeiſtlampe erhitzt.

Fig. 6. Queckſilber-Gas-Apparat. Zu analytiſchen pneumatiſchen Verſuchen im Kleinen empfiehlt ſich ein von Döbereiner angegebener Apparat, welchem ein ähnlich eingerichteter von Allen und Pepys (Gilb. Ann. XXIX. S. 70) zum Vorbilde gedient hat.

Eine graduirte Glasglocke eeee, Fig. 6. Taf. V., welche mit einem Hahn f und darüber mit einer oben und unten offenen Glasröhre hh verſehen iſt, paßt genau in einen hohlen Cylinder von ſchwarz lakirtem dichtem Holz aaaa, welcher die pneumatiſche Queckſilberwanne darſtellt. Ein anderer ſolider Cylinder von demſelben Holze bbbb ſitzt genau in der Mitte des erſten auf dem Boden feſt, und iſt ſo dick, daß er faſt den ganzen innern Raum der Glocke ausfüllt, ſo daß zwiſchen ihm und der innern Fläche des äußern hohlen Cylinders bloß ein ohngefähr 2 Linien weiter (kreisrunder) Raum kkkk zur Aufnahme der Glocke und des dieſe ſperrenden Queckſilbers bleibt, wovon daher nur eine ſehr kleine Menge erforderlich iſt. Der innere Cylinder iſt in ſeiner Axe der Länge nach

durchbohrt, ſo weit, daß ein gläſernes Gasleitungs⸗rohr dd hindurch geführt werden kann. Dieſes iſt durch zwei durchgebohrte Korkſtöpſel cc, cc befeſtigt, und oben mit einem Blaſen=Ventil x, welches nach dem innern Raum der Glocke ſich öffnet, verſehen, damit nicht das Queckſilber ausfließen kann.

Zu dem äußern Cylinder ſind oben an ſeiner Mündung zwei einander gegenüberſtehende Glastäfel⸗chen ii eingekittet, damit man durch ſie den innern Stand des Queckſilbers und die Scale der Glocke be=obachten könne. Auf dem Rande aber dieſes äußern Cylinders ſind zwei meſſingene Säulen gg befeſtigt, welche dazu dienen, die Glocke, wenn dieſe beim Füllen mit elaſtiſchen Flüſſigkeiten in die Höhe ſteigt, durch die mit ihr verbundene Vorrichtung ll in ſenk=rechter Stellung zu erhalten, und ſelbſt feſtzuſtellen vermittelſt einer Schraube l′. Dieſer Gaſometer er=fordert, wenn die Glocke 8 Kubikzoll Inhalt hat, nur 4 Kubikzoll Queckſilber, um die Glocke zu füllen und zu ſperren. Will man ihn anwenden zum pneu=matiſchen Analyſiren der Mineralwäſſer, oder der or=ganiſchen Stoffe, ſo bringt man das zu unterſuchende Waſſer in die an die Gasleitungsröhre dd angefügte Glaskugel k″, und erhitzt daſſelbe vermittelſt einer Spirituslampe ſo lange, bis alle Gasentwicklung auf=hört, den zu zerlegenden organiſchen Stoff aber in die auf Tab. IV. Fig. 1 und 2. abgebildete Verbren=nungsröhre, welche man mit dem knieförmig geſtal=teten und mit der Gasleitungsröhre dd luftdicht ver=bundenen Glasröhre k′, welche mit geglühtem ſalzſ. Kalk angefüllt, und beſtimmt iſt, das gebildet wer=dende Waſſer aufzunehmen, der Kohlenſäure und dem Stickgaſe aber den Durchgang in die Glocke zu ge=

ſtatten, entweder unmittelbar oder wie in der Figur durch eine Zwiſchenröhre in Verbindung geſetzt wird. Um das Aufſteigen der Glocke zu erleichtern, kann man dieſelbe auch noch durch eine Schnur, die über eine Rolle geht, und um den Hals der Glocke befeſtigt iſt, mit einer Wagſchale in Verbindung ſetzen, die verhältnißmäßig mit Gewichten beſchwert wird.

Will man nun erfahren, wie viel Kohlenſäure nach beendigtem Proceſſe in der Glocke enthalten iſt, ſo füllt man, nachdem man das ganze Gasvolumen genau beſtimmt hat, die kleine Röhre hh mit einer Auflöſung von Aetzkali oder Ammoniak, und öffnet ſodann, nachdem man die Glocke ſo weit eingehoben hat, daß der innere Spiegel des Queckſilbers etwa 1 Linie über dem äußern erhaben ſteht, den Hahn f ſo lange, bis ¾ der alkaliſchen Flüſſigkeit in den innern Raum der Glocke gedrungen ſind. Sogleich beginnt jetzt die Gasabſorbtion. Iſt dieſe beendigt, ſo ſchraubt man das Röhrchen hh ab, und befeſtigt an der Stelle deſſelben eine Schale von Meſſing, deren Boden durchbohrt iſt, wie es Fig. 7 angiebt, wo A die Glocke des Gaſometers, B der Hahn deſſelben, und C die pnevmatiſche Schale iſt. Man füllt die Schale mit Waſſer, ſetzt auf die Oeffnung des Hahns einen mit Waſſer gefüllten kleinen Glascylinder, und drückt nun die Glocke langſam bis auf den Boden des Waſſers hinab. Dadurch wird alle nicht abſorbirte elaſtiſche Flüſſigkeit aus der Glocke in den aufgeſetzten Glascylinder getrieben, und ſie kann nun weiter auf ihren Sauerſtoff- Stick- Waſſerſtoff- Kohlenwaſſerſtoffgasgehalt u. ſ. w. durch die geeigneten an ſeinem Orte angegebenen Verſuche geprüft werden, wenn man bei organiſchen Materien nicht mehr als 2 — 3 Grane, bei Mineralwaſſern nicht mehr als 10 Kubikzolle

in den Verſuch nimmt, was vollkommen hinreicht, um genaue Reſultate zu erhalten, ſo reicht eine Glocke von 6 Zoll Höhe, und 2 — 2½″ Durchmeſſer vollkommen hin.

Wenn Hr. Döbereiner bei dieſer Gelegenheit im J. 1821 nach dieſem Principe eingerichtete Gasbehälter im Großen für die Gasbeleuchtungsapparate empfiehlt, ſo erinnere ich, daß ſie ſchon ſeit mehreren Jahren in England und auch hier in Kiel im Gebrauch ſind.

Fig. 8. Biſchoff's einfacher Filtrir-Apparat (ſ. Kupfertafel XX). Herr Prof. Biſchoff hat einen ungemein einfachen und bequemen Filtrir-Apparat angegeben, um Niederſchläge, die ſich auf einem Filter befinden, mit gleichförmigem Zufluß von Waſſer eine beliebige Zeit hindurch auszuwaſchen, ohne daß man genöthigt iſt, ſelbſt nachzugießen, gleichſam einen faulen Filtrir-Heinz, der für analytiſche Operationen, wo das Auslaugen der Niederſchläge auf den Filtern und das Filtriren von Flüſſigkeiten ſo oft vorkömmt, alle Empfehlung verdient. Es iſt umſtändlich in Schw. J. N. R. X. Bd. S. 475 beſchrieben, und ich theile hier das Weſentliche dieſer Beſchreibung, der Anwendungsart und die Abbildung mit. Man bedient ſich dazu eines auf eine ſehr einfache Art eingerichteten Hebers, der dem gewöhnlichen pharmaceutiſchen Heber vorzuziehen iſt, indem derſelbe wegen der an dem längeren Schenkel angeſchmolzenen Saugröhre ein ſehr zerbrechlicher Apparat iſt. Man nimmt ein gewöhnliches Eau de Cologne-Fläſchchen, ſprengt den Boden deſſelben ab, und paßt in die dadurch gebildete Oeffnung einen Korkſtöpſel. Der Korkſtöpſel wird zweimal durchbohrt, durch das eine Loch eine heberförmige Glasröhre mit ihrem längeren Schenkel geſteckt, ſo daß das Ende derſelben bis nahe an die nach unten gekehrte

Mündung des Fläſchchens geht, und durch das andere eine kurze Saugröhre, deren Ende nur eben in das Fläſchchen hinein zu ragen braucht. Zweckmäßig iſt es, den Korkſtöpſel etwas in das Fläſchchen hinabzudrücken, und darauf flüſſigen Kitt zu gießen, damit um ſo leichter ein luftdichter Verſchluß bewirkt werde. Ein ſolcher Heber, deſſen kürzerer Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen worden, erfüllt nun auf eine ſehr bequeme Weiſe den Dienſt, die zu filtrirende Flüſſigkeit, enthalte ſie nun ſelbſt noch in ihr ſchwebende unaufgelöſte feſte Theilchen, von denen ſie getrennt werden ſoll, oder diene ſie zum Auswaſchen und Auslaugen eines auf dem Filter befindlichen Präcipitats, tropfenweiſe auf das Filter fallen zu laſſen, nachdem er vorher durch Saugen mit der Flüſſigkeit angefüllt worden iſt. Damit dieß aber mit möglichſter Bequemlichkeit geſchehen könne, iſt folgende Vorrichtung zweckmäßig.

Auf einem gewöhnlichen Tiſche AB Fig. 9 werden zwey Säulen CD und EF aufgerichtet, und dieſelben oben durch ein mit dem Tiſchblatt parallel laufendes ſchmales Brett DF mit einander verbunden. Bei H wird durch ein rundes Loch die runde hölzerne Stange GH geſteckt, welche mittelſt der Schraubenmutter S um einige Zolle erhöht und erniedrigt werden kann. Dieſe Stange iſt, ſo weit ſie durch ein viereckiges Loch des Tiſchblatts geht, ebenfalls viereckig, damit ſie ſich beim Schrauben nicht drehen kann (in der Figur iſt der vierkantige, unterhalb des Tiſches befindliche Theil der Stange durch punktirte Linien angedeutet). Sie dient als Stativ für den Heber und Filtrir-Apparat. Zu dieſem Ende befinden ſich an ihr zwei Halter a und b, welche ſich auf- und abſchieben und mittelſt der Stellſchrauben c und d überall feſtſtellen laſſen. Durch die Oeffnung des obern Halters wird das

Fläſchchen des Hebers geſteckt, und durch die Stellſchraube e, welche eine halbmondförmige Scheibe andrückt, feſtgehalten. Das Gefäß zur Aufnahme der filtrirten Flüſſigkeit mit dem Trichter und Filtrirpapier ſteht auf dem untern Halter. An einer zweiten feſtſtehenden runden Stange lK verſchiebt ſich ein dritter Halter f, welcher ebenfalls durch die Stellſchraube g feſtgeſtellt werden kann, und auf welchen das mit der zu filtrirenden Flüſſigkeit angefüllte Gefäß geſtellt wird.

Der Gebrauch dieſes Filtrir-Apparats, ſowohl zum Filtriren von Flüſſigkeiten, welchen noch die von ihnen durch Niederſchlagungsmittel abgetrennten Theilchen eingemengt ſind, und zum Aufſammeln derſelben auf dem Filter, als zum nachherigen weitern Auslaugen der auf dem Filter geſammelten Niederſchläge, und endlich zum Decantiren einer bereits ganz geklärten Flüſſigkeit von dem Bodenſatze, über welchem ſie ſich befindet, leuchtet von ſelbſt ein. Man muß nur darauf Rückſicht nehmen, daß man, um das Abfließen der Flüſſigkeit durch das Filter mit dem Zuſtrömen der Flüſſigkeit durch den Heber ſtets in gleiches Verhältniß zu bringen, nach Verſchiedenheit dieſer Flüſſigkeiten das kürzere Ende des Hebers in eine mehr oder weniger feine Spitze ausgezogen ſeyn muß, weßwegen man ſich ſolche Filtrirheber von verſchiedener Feinheit der Anſaugröhren des kürzeren Schenkels verfertigen muß. Soll eine ſchwer filtrirbare Flüſſigkeit geſeiht werden, ſo wendet man einen Heber mit ſehr feiner Spitze an; im entgegengeſetzten Falle einen Heber mit einer minder feinen Spitze. Es iſt auch klar, daß man den Zufluß dadurch reguliren kann, daß man den kürzeren Schenkel mehr oder weniger tief in die Flüſſigkeit einſenkt, da je tiefer er ſteht, nach den bekannten Geſetzen des Hebers, der Zufluß um ſo ſchneller iſt, daher wenn im Anfange der Arbeit der Zufluß viel-

leicht etwas ſchneller ſeyn ſollte, er im Fortgange ſelbſt langſamer geſchieht, aber auch durch Zugießen der Flüſſigkeit in das Gefäß auf den Halter f immer wieder regulirt werden kann. Man könnte vielleicht beſorgen, daß leicht die feine Mündung des kürzern Schenkels durch Theilchen des Niederſchlags, welche in denſelben gelangen, verſtopft, und dadurch das Fließen des Hebers verſtopft werden könnte; allein dieſe Beſorgniß iſt ungegründet, weil die Oeffnung des kürzern Schenkels nach oben ſich erweitert. Eben deßhalb würde es aber auch unzweckmäßig ſeyn, den längeren Schenkel ſtatt des kürzeren mit einer feinen Spitze zu verſehen, weil hier ein Verſtopfen unvermeidlich ſeyn würde. Auch iſt nicht zu befürchten, daß Theilchen des Niederſchlags in dem horizontal laufenden Theile des Hebers ſich ablagern, da dieſe Stäubchen, wenn auch langſam, doch immer noch merklich genug ſich darin fortbewegen. Und ſollten ſie ſich ja augenblicklich ablagern, ſo nimmt ſie das Abwaſchwaſſer, welches man ebenfalls mittelſt deſſelben Hebers von dem Niederſchlage abzieht, mit fort, beſonders wenn der Heber zu Ende des Proceſſes abläuft, welches natürlich, wenn die Spitze auch noch ſo fein iſt, wegen der eindringenden Luft ſehr ſchnell geſchieht. Wenn man von einem Bodenſatze eine Flüſſigkeit abheben will, ſo muß man die Spitze des Hebers erſt nicht zu tief eintauchen, damit nicht beim Anſaugen etwas vom Bodenſatze aufgerührt werde, und in die Röhre gelange; iſt aber einmal der Heber gefüllt, ſo ſchraubt man die Schraubenmutter rückwärts, bis die Spitze faſt den Niederſchlag berührt. Da dieſe Bewegung äußerſt ſanft und ohne alle Erſchütterung erfolgt, ſo iſt kein Aufrühren des Niederſchlags zu befürchten, und es kann auf dieſe Weiſe die über demſelben ſtehende Flüſſigkeit bis auf den letzten Tropfen weggenommen werden. Außer der nicht unbedeutenden,

durch das enthobene Nachgießen der Flüſſigkeit auf das Filter gewonnenen Zeiterſparniß hat man bei dieſem Selbſtfiltrirapparat noch den Vortheil, daß nichts von der Flüſſigkeit beim Filtriren verloren gehen kann, während bei dem gewöhnlichen Abgießen ſo leicht Etwas an den Wandungen des Gefäßes ableckt. Selbſt beim Anſaugen des Hebers kann man verhüten, daß auch nicht ein Tröpfchen auf den Finger falle und verloren gehe, wenn man ſchon zu ſaugen aufhört, ſobald nur die Flüſſigkeit in den längeren Schenkel unter das Niveau der Flüſſigkeit in dem Gefäße herabgekommen iſt, indem ſich alsdann der Heber von ſelbſt vollends füllen muß.

Außer dieſen vorzüglich nützlichen und größtentheils ganz unentbehrlichen Apparaten hätten noch viele andere abgebildet werden können. Bei vielen iſt aber die Beſchreibung zureichend; und da bei denjenigen, welche dieſes Werk benutzen wollen, die gewöhnlichen chemiſchen Kenntniſſe und Anſchauungen vorausgeſetzt werden, ſo kann ich nicht zweifeln, daß ihnen die in jedem Laboratorium vorkommenden Apparate, die kaum einmal in einem Elementarwerke der Chemie abgebildet zu werden brauchen, durch Autopſie hinlänglich bekannt ſeyn werden.

Nachträge und Berichtigungen zum 1ſten Bande.

Neue Beſtimmungen in Anſehung der Miſchungsgewichte des Boron, Silicium, der Kieſelerde, Boraxſäure und Flußſäure.

Seit der Erſcheinung des erſten Bandes dieſer neuen Auflage ſind die intereſſanten Unterſuchungen von Berzelius über die Kieſelerde, Boraxſäure und Flußſpathſäure erſchienen (Unterſuchungen über die Flußſpathſäure und deren merkwürdigſte Verbindungen. Poggendorfs Annalen der Phyſik. 1824. II. S. 1. S. 169. III. Bd. S. 113. 1825. II. Bd. S. 1. und S. 117. und über die Zerlegung der Kieſelerde Annal. der Phyſik 1824. III. Bd.), wodurch die Zahlen für die Miſchungsgewichte dieſer verſchiedenen Subſtanzen und der Radicale, die ihnen zum Grunde liegen, eine Abänderung erhalten haben.

1) Zu S. 409 Boron die Zahl 69,655 muß in 271,9 verändert werden, indem in der Boraxſäure 6 Antheile Sauerſtoff auf einen Antheil des Radicals vorausgeſetzt werden müſſen, wenn alle Verhältniſſe in die gehörige Uebereinſtimmung unter einander kommen ſollen.

2) Ebendaſelbſt. Silicium. Statt der Zahl 296,42 muß die Zahl 277,8 ſubſtituirt werden.

3) S. 413. Oxydum silicicum oder Silicia. Durch Verpuffung des von Berz. zuerſt für ſich rein dargeſtell-

ten Siliciums mit kohlenſaurem Natron ergab ſich die Kieſelerde zuſammengeſetzt aus 48,72 Sil. 51,28 Ox. ein Verhältniß, das mit dem Reſultate der Zerlegung und Berechnung des flußſauren Kieſelbarytſalzes ſehr gut zuſammenſtimmt. Nimmt man nun in der Kieſelerde 3 Atome Sauerſtoff an, ſo ergiebt ſich daraus die obige Verhältnißzahl für das Silicium, und 577,8 für die Kieſelerde.

Es würden demnach die frühern Berechnungen der Mineralien, wobei ein anderer Sauerſtoffgehalt der Kieſelerde angenommen wurde, berichtigt werden müſſen, in denen doch alles ſehr gut mit der Proportionenlehre zuſammenſtimmte; der Ueberſchuß der Kieſelerde, der ſich nach dieſer neuen Beſtimmung ergiebt, iſt ohne Zweifel auf Rechnung des Quarzſandes oder ſonſtiger kieſelhaltiger Verbindungen, die allen Mineralien mechaniſch eingemengt ſind, zu ſchreiben.

Seite 414. Statt die Borarſäure durch $\ddot{B}$ zu bezeichnen, muß ſie nun durch $\overset{:::}{B}$ bezeichnet werden, da in ihr auf ein Miſchungsgewicht Boron 6 Miſchungsgewichte Sauerſtoff nach analogiſchen Schlüſſen vorausgeſetzt werden können, die frühere Zahl 269,6 für ihr Miſchungsgewicht verändert ſich in 871,96, und ſie iſt zuſammengeſetzt aus 31,1896 Boron und 68,8104 Ox.

Ebendaſ. die Zahl 275,33 für die Flußſäure muß nach den neueſten Unterſuchungen von Berz. in 267,59 verändert werden.

S. 208. 209. *Borax.* Nach den neuern Unterſuchungen von Berzelius iſt die daſelbſt angegebene Zuſammenſetzung deſſelben zu berichtigen in Borarſäure 36,5248 Borſäure 16,3753 Natron und 47,000 Waſſer.

S. 224. *Chromſaures Kali.* Das auf die daſelbſt angegebene Weiſe bereitete *chromſaure Kali*

iſt ſtets mit Salpeter vermengt. Taſſaert der Sohn hat in einer Abhandlung über die Verbindungen der Chromſäure mit dem Kali (Schw. J. d. Ch. N. R. XIII. 429) eine Methode angegeben, daſſelbe vom Salpeter frei darzuſtellen, die ich bei Wiederholung probehaltig gefunden habe. Das durch Zerſetzung des Chrom-Eiſens mit Salpeter erhaltene ſalpeterhaltige chromſaure Kali wird im trocknen Zuſtande im Silbertiegel geſchmolzen, und Kohlenpulver in kleinen Portionen ſo lange zugeſetzt, als noch ein Verpuffen bemerkt wird. Die gänzliche Zerſetzung des Salpeters erſieht man daraus, daß die ſonſt dünnflüſſige Maſſe dickflüſſig wird, keine lebhafte Verpuffung ſich mehr zeigt, und ſich nun bald die Ränder mit einer Lage grünen Chrom-Oxyds bedecken. Jetzt unterbricht man die Operation; Waſſer löſt das chromſaure Kali auf, und hinterläßt einen kleinen Rückſtand von grünem Chrom-Oxyd. Sollte das chromſaure Kali wegen zu viel überſchüſſigen Kalis nicht kryſtalliſiren wollen, ſo neutraliſirt man mit Eſſigſäure, raucht zur Trockne ab, und zieht das eſſigſ. Kali mit Weingeiſt aus. Das auf dieſe Weiſe gehörig bereitete chromſ. Kali iſt übrigens ſeinen Reactionen nach ein baſiſches Salz, indem es alkaliſch reagirt, und kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen.

Es giebt übrigens auch ein ſaures chromſaures Kali, das ſich von jenem durch ſeine Kryſtalliſation in glänzend rothen Schuppen unterſcheidet.

S. 450. Ausmittlung der Beryllerde. Einen merkwürdigen Beleg, wie ſelbſt eine in Säuren ſonſt ſo leicht auflösliche Erde wie die Beryllerde bei der ſonſt auf die gewöhnliche Weiſe unternommenen Analyſe von harten Steinen ſich dem Analytiker entziehen könne, liefert die Analyſe des Chryſoberylls von Seybert (Kaſtners Archiv 1824. III. 255), wo das

Steinpulver 4mal nach einander (nehmlich jedesmal von neuem der Rückſtand) mit Aetzkali durchglüht, und in Salzſäure aufgelöſt wurde, und der nach der 4ten Behandlung zurückgebliebene nicht unanſehnliche Rückſtand ſich bei neuem Durchglühen mit ſalpeterſaurem Baryt und Behandlung mit Salpeterſäure in ſich auflöſende Beryllerde und in unaufgelöst gebliebenes Titan-Oxyd zerlegen ließ, während die Kieſelerde ſich ſchon vorher in der Salzſäure, womit die mit Kali geglühte Maſſe ausgezogen wurde, aufgelöſt hatte.

So bemerkt auch Berzelius, daß die Beryllerde mit verſchiedenen Metall-Oxyden, namentlich Cerium, Zinn, Mangan und Tantal-Oxyd, ſo wie auch mit dem Titan-Oxyd in Foſſilien vorkommend bei der gewöhnlichen Behandlung mit Aetzkali und Salzſäure unaufgelöſt mit jenen Oxyden verbunden zurückbleibe.

Zu S. 464. Du Menil bemerkt in ſeinen chemiſchen Forſchungen Hannover 1825, daß die Kieſelerde bei dieſer Art der Zerlegung durch kohlenſ. Baryt wohl etwas Baryt zurückbehalte, und daher jedesmal von neuem mit Aetzkali geſchmolzen, in Salzſäure aufgelöſt, abgeraucht, und dann von neuem mit ſalzgeſäuertem Waſſer ausgezogen werden müſſe, wo man dann erſt die Kieſelerde ganz rein erhalte. Bei einer Zerlegung eines Kieſelfeldſpaths ſollen die zuerſt erhaltenen 38 Gr. Kieſelerde nur 35 Gr. zurückgelaſſen haben.

Zu S. 475. Kennzeichen auf Lithon. Foſſilien, welche ſchmelzbar ſind und Lithon enthalten, zeigen ihren Gehalt daran, daß ſie die Löthrohrflamme ſchön purpurroth färben. Dieſe Reaction hat das Lithon nur mit dem Strontian gemein, der aber in ganz andern Verbindungen vorkömmt. Die neue Lithonhaltige rothe Glimmerart von Penig gab ihren

Lithon = Gehalt durch ihre leichte Schmelzbarkeit und jene purpurrothe Farbe gleichfalls zu erkennen (vgl. Gilb. Ann. 1824. (II. 107.)

Zu S. 531. Trennung des Baryts vom Strontian.

Berzelius nimmt von dem verſchiedenen Verhalten des Doppelſalzes aus Flußſäure, Kieſelerde und einerſeits Baryt, andererſeits Strontian ein Mittel her, beide von einander zu trennen, indem erſteres Doppelſalz ſelbſt in freier Salzſäure ſo gut wie unauflöslich, letzteres durch Ueberſchuß von Säure in Waſſer leicht löslich iſt. Man löſt die beiden mit einander gemengten durch kohlenſaures Ammoniak niedergeſchlagenen kohlenſauren Erden (Alkalien nach unſerer Bezeichnungsart) in Salzſäure oder Eſſigſäure auf, ſetzt flüſſige kieſelhaltige Flußſäure hinzu, welche den Baryt fällt, deſſen Menge aus dem Gewichte des Niederſchlags beſtimmt wird. Eine ſehr geringe Menge Schwefelſäure fällt dann den in der Flüſſigkeit zurückgebliebenen Baryt zu Schwerſpath, ohne auf den Strontian zu wirken. Die Flüſſigkeit wird dann filtrirt, bis zur Trockne abgedampft, und mit Schwefelſäure zerſetzt, worauf der Strontian aus dem zurückbleibenden ſchwefelſauren Strontian beſtimmt wird (Annal. d. Phyſik 1824. II. 196). In einzelnen Fällen mag dieſe Methode anwendbar ſeyn.

Zu S. 550. Eigenſchaften der Flußſäure.

Wenn das ſaure Waſſer, welches beim Glühen mancher Foſſilien übergeht, das Fernambuk = Papier gelb macht, ſo deutet dieß auf Flußſäure, wobei dann gewöhnlich beim Abrauchen ein Rückſtand (von Kieſelerde) zurückbleibt. Fehlt dieſer Rückſtand, und wird das zuerſt gelb gewordene Fernambuk = Papier nach dem Trocknen weiß, ſo deutet dieß auf Fluß = Borax=

ſäure (ſ. Berz. über die Flußſpathſäure in Gilb. Ann. 1824. II. Bd. S. 1.)

Zu S. 551. Miſchung des Flußſpaths.

In ſeinen neuern Unterſuchungen fand Berzelius im reinſten Flußſpathe von Derbyſhire, der mit Schwefelſäure behandelt ganz durchſichtig blieb (enthielt er Kieſelerde, ſo wird er undurchſichtig) ½ PC. phosphorſauren Kalk gemengt mit phosphorſ. Mangan-Oxydul. Dieſe Beimiſchung ergab ſich, als der durch Austreibung der Flußſpathſäure (durch Schwefelſäure in der ſtärkſten Hitze im Platintiegel) zurückgebliebene Gyps mit Salzſäure digerirt, die ſaure Löſung mit Ammoniak niedergeſchlagen, und der zugleich gefällte Gyps durch Waſchen fortgeſchafft wurde, wo dann die phosphorſauren Salze allein zurückblieben, und durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre erkannt wurden (a. a. O. S. 37. 38).

Nach den mit aller Sorgfalt von Berz. angeſtellten in jener Abhandlung mitgetheilten ſynthetiſchen Verſuchen beſteht der Flußſpath aus Kalk 72,6855
Flußſäure 27,3145
oder 100 Flußſäure verbinden ſich mit 266,106 Kalk, und da dieſe 74,74 Sauerſtoff enthalten, ſo bezeichnet dieſe Zahl die Sättigungs-Capacität der Flußſäure, und ſofern im Flußſpathe 1 Atom Flußſäure vorausgeſetzt wird, ſo wird das Miſchungsgewicht dieſer Säure durch die Zahl 267,59 dargeſtellt.

Es kann, wenn ein Foſſil Kalkerde, Kieſelerde und Flußſäure enthält, bei einer gewiſſen Art der Zerlegung eine Täuſchung entſtehen. Berz. fand, daß, wenn er ein künſtliches Gemenge von geſchlemmtem Flußſpath und geglühter Kieſelerde, wie man ſie durch Zerſetzung der flußſ. Kieſelerde erhält, in Salzſäure in der Kälte auflöſte, mit ſalzſ. Kalk vermiſchte, und mit

Ammoniak niederſchlug, ein Niederſchlag erhalten wurde, der als eine Verbindung von 1 Atom Kalkſilicat mit 3 Atomen flußſaurem Kalk angeſehen werden konnte. Gerade die nämliche Verbindung erhält man, wenn Apophyllit in kalter Salpeter- oder Salzſäure aufgelöſt, und mit cauſtiſchem Ammoniak gefällt wird, eine Verbindung, die viele Chemiker für Thonerde angeſehen haben. Wird dagegen das Mineral in der Wärme aufgelöſt, ſo verfliegt kieſelhaltige Flußſäure, und wenn die ſaure Auflöſung zur Trockne verdunſtet wird, erhält man bloß ſalzſ. Kalk (ebendaſ. S. 204).

Zu S. 559. Fluoſilicate.

Außer denjenigen Fluoſilicaten, welche an dem angeführten Orte abgehandelt ſind, und im welchen der Proportionenlehre und elektro-chemiſchen Theorie gemäß die Kieſelerde als die Rolle einer Säure übernehmend angeſehen werden muß, giebt es auch Fluoſilicate, in welchen die Kieſelerde vielmehr als baſiſcher Körper auftritt. Sie entſtehen, wenn man flüſſige kieſelhaltige Flußſäure, welche durch Aufnahme in Waſſer den größten Theil ihrer Kieſelerde abgeſetzt hat, und alſo ſaure flußſaure Kieſelerde iſt, mit einer Baſe ſättigt. In der Natur ſelbſt haben ſich indeſſen noch keine ſolche Fluo-Silicate dargeboten.

Zu S. 561. Kryolith.

Eine neuere Zerlegung deſſelben gab Berz. 44,25 Natron, 24,4 Thonerde und 31,35 Flußſäure, und die Formel iſt $3\dot{N}a\,\ddot{F} + \ddot{A}l\,\ddot{F}^3$, in welchen Verbindungen alſo beide Baſen gleich viel Flußſäure aufnehmen.

Zum 2ten Bande.

Zu S. 223. Selen = Metalle.

Es war vorauszuſehen, daß bei genauerer Nachforſchung das Selen ſich häufiger finden würde. Wirklich iſt auch von mehreren Chemikern gleichzeitig das Selen in verſchiedenen neuen Verbindungen aufgefunden worden. Außer der oben im §. 281. angegebenen Methode ſind folgende Wege zur Zerlegung eingeſchlagen worden, die durch die Metalle, mit welchen das Selen ſich verbunden zeigte, nothwendig wurden.

Stromeyer löſte das Selenbleikobalt vom Harze in mäßig ſtarker Salpeterſäure mit Unterſtützung der Wärme auf. Aus dieſer Auflöſung wurde zuerſt das Blei mittelſt Schwefelſäure gefällt, und damit kein ſelenſaures Blei mit niederfallen konnte, wurde dieſe Fällung nicht allein in der Wärme vorgenommen, ſondern der Niederſchlag auch noch eine Zeitlang mit der Flüſſigkeit im Kochen erhalten, ehe man denſelben auf ein Filter ſammelte. Nach Entfernung des Bleis wurde die Auflöſung in die Enge gebracht, und das Selen daraus durch ſchwefligſaures Ammoniak und ſchweflige Säure gefällt, und zerlegt aus der hinterbliebenen Flüſſigkeit das Kobalt durch hydrothionſaures Ammoniak abgeſchieden.

Roſe ſchlug einen andern Weg ein, weil bei Anwendung der eben angegebenen Methode, um die ganze Menge des ſchwefelſ. Blei = Oxydes zu erhalten, die Flüſſigkeit bis zur Trockne verdampft, und die trockene Maſſe ſo lange erhitzt werden muß, bis alle freie Schwefelſäure, auch die Selenſäure und die überſchüſſig

Zu S. 434. Ausmittlung des Arſeniks bei Vergiftungen.

Es iſt daſelbſt die Vorſchrift gegeben, die arſenige Säure aus einer Auflöſung, in welcher ſie ſich mit ſalpeterſaurem Ammoniak zuſammen vorfindet, durch Kalkwaſſer zum arſenigſauren Kalk niederzuſchlagen. Unter dieſen Umſtänden fällt aber kein arſenigſaurer Kalk nieder, weil dieſer jedesmal durch ein ammoniakaliſches Salz, wie in vorliegendem Falle, durch das ſalpeterſ. Ammoniak zerſetzt wird, der Kalk ſich mit der Säure des Salzes, und die arſenige Säure mit dem Ammoniak zu arſenigſaurem Ammoniak verbindet. Iſt die Säure von der Art, daß ſie mit dem Kalke eine ſchwer auflösliche Verbindung bildet, wie z. B. die Kleeſäure oder Weinſteinſäure, ſo bildet ſich allerdings ein Niederſchlag, der aber nicht arſenigſauere, ſondern jenes anderweitige ſchwer auflösliche Kalkſalz iſt. Ganz daſſelbe Verhalten zeigt auch die vollkommene Arſenikſäure, wie mich eigends darüber angeſtellte Verſuche belehrt haben, wo ſich hie und da noch der frühere Irrthum erhalten hat, als wenn die vollkommene Arſenikſäure durch den Schwefelwaſſerſtoff nicht ausgeſchieden würde, namentlich z. B. auf S. 475 muß derſelbe verbeſſert werden.

Zu S. 451 und 452. Ueber die rothen Manganſalze und die rothen und braunen Auflöſungen des Mangan-Oxyds in Säuren.

C. Frommherz hat in einer Abhandlung über die gefärbten Manganſalze (Schw. XIV. 237), durch Verſuche bewieſen:

1) daß das rothe ſchwefelſaure Mangan, welches man erhält, wenn man Mangandeutoxyd mit durch Waſſer verdünnter Schwefelſäure in der Kälte behandelt,

nicht ſchwefelſaures Mangandeutoxyd, ſondern ein Gemenge von Schwefelſäure, Manganſäure und ſchwefelſaurem Mangan-Prot-Oxyd iſt;

2) daß die hellroth gefärbten Manganſalze dieſe Farbe einem beigemengten Mangan-Deuteroxydſalze verdanken;

3) daß die reinen Mangan-Prot-Oxydſalze farblos oder weiß ſind, wenn ihre Säure ungefärbt iſt.

Weniger entſcheidend ſcheint mir der Beweis geführt zu ſeyn, daß die braungefärbte Auflöſung, welche man erhält, wenn man braunes Mangan-Oxyd mit Salzſäure oder concentrirten Auflöſungen von Kleeſäure oder Weinſteinſäure verbindet, kalte Selenverbindungen Selen theils als ſchwarzen, theils als im durchfallenden Lichte blutroth erſcheinenden Anflug, und in etwas größerer Entfernung einen Sublimat von federartigen und flüſſigen weißen Kryſtallen von an der Luft zerfließender Selenſäure geben, während ſich das rückſtändige Metall zum Theil oxydirt.

Vgl. Ueber die Harzer Selen-Foſſilien vom Herrn Bergrath Zenken in Poggendorfs Annal. der Phyſik. 1825. I. 271.

Analyſe der ſelenhaltigen Foſſilien des öſtlichen Harzes von Heinrich Roſe, ebendaſ. S. 281.

Ueber das Selenium und insbeſondere über ein Selenblei bei Clausthal von Stromeyer und Hausmann in Schw. J. XIII. 440.

Zu S. 322. §. 319 a. Selenblei in Verbindung mit andern Selen-Metallen.

Heinr. Roſe hat uns auf die eben angezeigte Weiſe Analyſen von mehrern Selen-Metallen geliefert, die ſämmtlich zu den Blei-Erzen gerechnet werden müſſen, da das Selenblei den überwiegenden Beſtandtheil darin ausmacht. Die Analyſe aller dieſer Verbindungen geſchah durch Chlorgas, und die chemiſchen For-

meln wurden ganz nach den Regeln der Schwefel=Metalle berechnet, mit denen die Selen=Metalle vollkommen gleichen Schritt halten.

Eines derſelben war einfaches Selenblei, beſtehend aus 71,81 Pb und 27,59 Sel. oder $Pb\,Se^2$.

Zwei andere Selenblei mit Selenkupfer, und zwar das eine ſchwere ſchmelzbare, die weniger Kupfer enthielt, und welche Roſe mit dem Namen Selen=Kupferblei bezeichnet, lieferte Selenium 29,06, Blei 59,67, Kupfer 7,86, Eiſen mit Blei 0,41, Eiſen 0,33, unzerſetztes Foſſil 1,00, Verluſt 0,74, und paßt nach der Proportionenlehre am beſten zu der Anſicht, daß er außer einfachem Selenblei eine Verbindung von zweierlei Arten von Selenkupfer, nehmlich von $Cu\,Se$ und $Cu\,Se^2$ enthalte, eine Formel, die auch auf die zweite Art, die mehr Kupfer enthielt, und die Roſe darum Selenbleikupfer nennt, paßte, welche bei der Analyſe lieferte Selenium 34,26, Kupfer 15,45, Blei 47,43, Silber 1,29, Eiſen und Blei=Oxyd 2,08.

Die 4te Art war eine Verbindung von Selenblei mit Selenkobalt, die auch Stromeyer analyſirt hat, beſtehend nach Roſe aus Blei 63,92, Kobalt 3,14, Selen 31,42, Eiſen 0,45, Verluſt 1,07, und darſtellbar durch die Formel: $Co\,Se^4 + 6\,Pb\,Se^2$.

Eine 5te Art, eine Verbindung des Selenbleis mit Selen=Queckſilber bot bei der Analyſe eine Schwierigkeit mehr wie die übrigen dar, da das Queckſilber mit dem Chlor als Sublimat und nicht als Calomel zugleich mit überging, und in der vorgeſchlagenen Flüſſigkeit mit der Selenſäure aufgelöſt blieb, von welcher es nicht wohl vollſtändig zu trennen war, da behandelt, eher Gemenge eines Mangan=Prot=Oxydſalzes mit ſehr fein zertheiltem Deuter=Oxyd, als wirkliche Salze dieſes Oxydes ſeyen.

Zu S. 534. Chrom.

Herr Naſſe hat in einer Abhandlung „über das Chrom, vorzüglich in techniſcher Beziehung“ (Schw. J. XIII. S. 399 fg.) die Exiſtenz der Chromſäure zu beſtreiten geſucht, und glaubt bewieſen zu haben, daß es nur zwei Chrom-Oxyde gebe, deren Hauptkarakter es iſt, daß das eine ſowohl im Waſſer als auch Säuren unauflöslich, und von grasgrüner Farbe, das andere aber auflöslich und von gelblicher Farbe iſt. Indem Herr Naſſe von irrigen Vorderſätzen ausgieng, und einige Umſtände bei ſeinen Verſuchen ganz überſah, mußte er zu ſo unrichtigen Reſultaten kommen. Er behauptet nehmlich, daß das Kali bei ſeinem Zuſammenſchmelzen mit grünem Chrom-Oxyde in der Rothglühhitze unmöglich die Eigenſchaft haben könne, daſſelbe in eine Säure zu verwandeln, da es ja vielmehr unter dieſen Umſtänden viel mehr desoxydire als oxydire. Die Bildung der Manganſäure aus dem Manganoxyde durch das Glühen mit Kali hätte ihn allein ſchon eines andern belehren ſollen, und das Beiſpiel der Reduction des Silbers aus dem Hornſilber durch Laugenſalz paßt gar nicht hieher. Dann ſcheint Herr Naſſe den Unterſchied zwiſchen einem trockenen Oxyde, und einem Hydrate deſſelben ganz überſehen zu haben. Das blaugrüne Chrom-Oxyd, das er durch einen Ueberſchuß von Laugenſalz aus einer ſalzſauern Chrom-Oxydul-Auflöſung niedergeſchlagen hat, und welches ſich im Königswaſſer, verdünnter Schwefelſäure und Salpeterſäure mit der ſchönſten himmelblauen Farbe auflöſt, iſt ein Hydrat, das aber zugleich einen Antheil Laugenſalz zurückgehalten hat, welches daraus erhellt, daß, nachdem Herr Naſſe daſſelbe der Rothglühhitze unterworfen hatte, Waſſer einen

Theil davon mit ſtrohgelber Farbe auflöſte, wel, chen Herr N. irrig für Oxyd nahm, da es doch offenbar nichts anders als chromſaures Kali iſt, weßwegen dann freilich keine ſaure Reaction von demſelben zu erwarten war (wie ich mich noch überdieß ſpeciell durch Wiederholung dieſer Verſuche überzeugt habe).

Unter den Reactionen der Chrom-Oxydulſalzauflöſungen iſt von mir irrig angeführt, daß die hydrothionſauren Laugenſalze daſſelbe reichlich mit brauner Farbe als Schwefelchrom niederſchlagen. Da der Schwefelwaſſerſtoff über erhitztes Chrom-Oxydul geleitet daſſelbe nicht im geringſten verändert, ſo ſcheint alſo auch in obigem Falle keine Reduction des Chrom-Oxyduls zu Schwefelchrom durch den Schwefelwaſſerſtoff ſtatt finden zu können, und jener Niederſchlag alſo wohl hydrothionſaures Chrom-Oxydul zu ſeyn.

Zu S. 614. 615. Zerlegung der atmosphäriſchen Luft.

Der Engländer Turner will vom Gebrauche des Platinſchwamms ſelbſt in Form von Kugeln, zu denen er mit Thon zuſammgeknetet war, zur Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts der Atmosphäre einen jedesmal befriedigenden Erfolg gehabt haben, vgl. Verſuche über die Anwendbarkeit der vor kurzem vom Herrn Prof. Döbereiner gemachten Entdeckung auf Eudiometrie von H. Edward Turner in Poggendorfs Ann. d. Phyſ. 1824. III. S. 210.

Zu S. 763. Zerlegung der Subſtanzen aus den organiſchen Körpern in ihre letzten Grundſtoffe.

Außer den daſelbſt angeführten Abhandlungen verdienen noch als lehrreich verglichen zu werden:

Nees v. Eſenbeck, Biſchoff und Rothe: die Entwicklung der Pflanzenſubſtanz phyſiologiſch, chemiſch

und mathematiſch dargeſtellt mit combinatoriſchen Tafeln der möglichen Pflanzenſtoffe. Erlangen 1819. und

Beiträge zur Kenntniß der Zuſammenſetzung verſchiedener organiſcher Stoffe, aus zwei Abhandlungen von Dumas und Pelletier, zuſammengeſtellt von F. G. Förſtemann mit Anmerkungen von Prof. G. Biſchoff, und von Ure in Kaſtners Archiv für die geſammte Naturlehre. I. Band 1824. S. 385.

Zu S. 731. Zerlegung der Sarſaparillwurzel. Parillin.

Der italiäniſche Arzt Pallotta will in der Sarſaparillwurzel ein neues Alkaloid entdeckt haben, das er aus dem wäſſerigen Auszuge durch Kalkmilch abſchied, und dann durch Auflöſung in heißem Alkohol und Verdunſten deſſelben rein darſtellte, leicht, pulverig, weiß, von bitterem, ſehr herbem, wenig zuſammenziehendem, widrigem, ekelhaftem Geſchmack, das er Parillin nennt, und das mit meinem kratzenden Extractivſtoffe im Weſentlichen übereinkömmt (vgl. Kaſtners Archiv IV. 1825. S. 439. Schw. Journ. N. R. XIV. S. 147).

R e g i ſt e r.

Die römiſche Zahl zeigt den Band, die arabiſche die Seite an.

A.

Abtreiben. Reinigung des Silbers dadurch II. 272.

Acetas argenticus I. 305.

— baryticus I. 274.

— kalicus I. 269.

— plumbicus I. 280.

— triplumbicus I. 282.

Acidum-aceticum I. 117. arseniccicum II. 418. arsenicosum 417. boracicum I. 115. benzoicum I. 130. chromicum II. 535. gallicum I. 134. hydrothionicum I. 143. hydrochloricum 101. molybdosum II. 545. molybdicum II. 546. muriaticum I. 101. nitricum 94. nitrico-muriaticum 111. phosphoricum 112. stibicum II. 407. stibiosum 407. succinicum I. 132. sulphuricum I. 81. wolframicum II. 555.

Ackererde. Zerlegung derſelben I. 571. Auswahl der Erde 573. Beſtimmung der phyſ. Eigenſchaften 573-575. Eigentliche Analyſe 577. Humus derſelben 581. Alaunerde, Kieſelerde, Eiſenoxyd 582. Salze und Extractivſtoff 583. Ackergrume. Waſſerhaltende Kraft derſelben 574.

Aconitſäure II. 701.

Aepfelſäure II. 695.

Aequivalente zur Berechnung der Miſchung der Mineralwaſſer II. 187.

Aetzkali I. 159. Bereitung 160. Verunreinigungen 161. Anwendung als Reagens 163.
Aetznatron I. 165.
Alantkampfer, 703.
Alaunerde. Karakteriſtiſche Eigenſchaften derſelben I. 429. Trennung derſelben vom Eiſenoxyd 427. von der Beryllerde 428. 429. natürliche baſiſche Schwefelſäure 537. Zerlegung derſelben 537. Phosphorſäure 544. Zerlegung derſelben nach verſchiedenen Methoden 545–548. Flußſäure mit Natron. Zerlegung derſelben 561. Alaun, natürlicher. Analyſe deſſelben II. 40. Von Tſchermig. Analyſe 43.
Alkalien. Karakter derſelben im allgemeinen II. 4.
Alkalien der Pflanzen II. 697.
Alkaloide, ebendaſ.
Alkaloide der Pflanzen. Darſtellung derſelben II. 758.
Alkohol, abſoluter I. 330. Anwendung 338.
Allanit, II. 567.
Aloeſtoff, 703.
Ammoniak, reines I. 165. Bereitung 166. Tafel des ſpecifiſchen Gewichtes 167. Eigenſchaften 169. Anwendung als Reagens 170. einfach kohlenſaures oder kohlenſäuerliches; Bereitung und Anwendung als Reagens 232. hydrothionſaures; Bereitung und Anwendung als Reagens 235–238. phosphorſaures 207. ſaures phosphorſaures als Reagens auf Talkerde II. 125–129. kleeſaures; Unſicherheit als Reagens I. 214. ſalpeterſaures; Bereitung und Anwendung als Reagens 194. ſalzſaures; Bereitung und Anwendung als Reagens 200. ſchwefelſaures; Bereitung und Anwendung als Reagens 191. Ammoniak, Ausſcheidung aus erdigen Foſſilien 478. Ammoniakgas II. 632. Ammoniakſalze und Beſtimmung ihres Ammoniakgehalts II. 24.
Ammoniacum s. Ammonium carbonicum I. 232. hydrothionicum 235. muriaticum 199. nitricum 194. phosphoricum 207. sulphurosum 191.
Amniosſäure, II. 708.
Amylum, I. 327. jodatum 327.
Analyſe, quantitative oder definitive I. 2. 370. quantitative durch Hülfe der Reagentien 41. qualitative oder präparative II. 370.
Analyſe der gasförmigen Subſtanzen II. 602. der ſalzigen Körper der anorganiſchen Natur 1. Beſtimmung des Säure-

gehalts 11 - 21. des Baſegehalts 21. der Stein- und Erdarten I. 419. beſondere Schwierigkeiten dabei 567. der härteren Steinarten 421. der Kieſel- und Thonerdehaltigen Steine 422. der weniger harten Steine, in welchen keine entwickelte Säure einen Hauptbeſtandtheil ausmacht 483. der organiſchen Körper und ihrer Theile. Eigenthümlicher Gang derſelben II. 663. Rückſicht auf die eigenthümlichen organiſchen Bildungstheile 675. zur Darſtellung der entfernten Beſtandtheile; Regeln dafür II. 724. Analyſenreſultate derſelben dargeſtellt und Formeln I. 401. Beſchreibung derſelben 389. Regeln dafür 390.

Anemönenſtoff, II. 721.

Anhydrit, I. 534.

Anthracit, II. 169.

Antimon, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 406. quantitative Beſtimmung 410. Trennung vom Schwefel, Blei, Kupfer, Eiſen und Silber 412.

Antimonglanz, Antimonblende. Zerlegung II. 414.

Antimonoryd oder Orydul 407.

Antimonoryde, natürliche II. 415.

Antimonſäure 407.

Antimonſuboryd, 407.

Antimonige Säure, 407.

Antimonſalze, Verhalten gegen Reagentien II. 409.

Antimonſilber, II. 255.

Apatit, muſchliger. Zerlegung deſſelben I. 512.

Apfelſäure, Trennung von der Citronen- und Weinſteinſäure II. 754.

Apparat, zur Zerſetzung organiſcher Subſtanzen durch Kupferoryd. Beſchreibung der Abbildung deſſelben II. 794. Zur Zerſetzung mineraliſcher Subſtanzen durch Chlorinegas. Beſchreibung der Abbildung 798.

Aqua destillata I. 328. sulphurato-acidula I. 157. barytica 178. Calcis 172.

Araeometer, allgemeiner I. 368. Baumés 110. Nicholſons 390.

Argentum, I. 65. aceticum 305. nitricum 301.

Arragonit, Zerlegung deſſelben I. 523.

Arsenieta, II. 224.

Arſenik, Trennung von Blei, Zinn, Antimon und Cadmium II. 431.

Arſenikeiſen, II. 349.

Arſenikmetall, karakteriſtiſche, phyſiſche Eigenſchaften und

chemiſche Verhältniſſe II. 417. quantitative Beſtimmung 426. Arſenik, gelber 429. rother 429. weißer 417. Arſenikoxyd. 417. Arſenikſuboxyd. 417. Arſenige Säure. Verhalten gegen Reagentien 418. Arſenikſäure. Verhalten gegen Reagentien 424. ſ. auch den Anhang.

Arſenikmetalle, Zerlegung derſelben II. 224.

Arſeniknickel, II. 491.

Arſenikſilber, problematiſch II. 213.

Arſenikvergiftung, Ausmittlung derſelben II. 432.

Arſenikwaſſerſtoffgas, II. 658.

Asarin, II. 703. Asparagin, II. 704.

Asphalt, II. 189.

Atome, einfache I. 394. Zuſammengeſetzte der erſten und zweiten Ordnung 395. 396.

Atropium, II. 699. Atropiumſäure 701.

Aurate, II. 244.

Aurum muriaticum, I. 306.

Auswurfſtoff, II. 721.

Automolit, II. 386.

B.

Balſamharz, II. 693.

Baryt, reiner I. 178. Eigenſchaften deſſelben 528.

Baryt, kohlenſaurer. Zerlegung deſſelben 528. Trennung vom Strontian 531.

Barytſalze, I. 271-274. eſſigſaurer 274. ſalpeterſaure Bereitung und Anwendung als Reagens 271. ſalzſaurer 273. ſchwefelſaurer 535.

Barytwaſſer, I. 178. Bereitung deſſelben 178-181. Anwendung als Reagens 181.

Baryta pura, I. 178. acetica 274. muriatica 273. nitrica 271.

Baryumoxyd, I. 178.

Baſſorin, II. 686.

Baumés Aräometer, I. 110.

Benzoas natricus, I. 218.

Benzoeſäure, I. 132. II. 697. Bereitung 130. Eigenſchaften 132.

Bernſtein, II. 185.

Bernſteinſäure, I. 132. Bereitung 132. Eigenſchaften 132. II. 191.

Berlinerblau, Miſchung deſſelben I. 249. blaues und weißes Berlinerblau 250. natürliches II. 359.
Beryllerde, Eigenſchaften derſelben I. 451.
Beryllerdehaltige Foſſilien, I. 450. Zerlegung derſelben 450.
Biarsenias, kalicus I. 220.
Bismuthum, II. 398.
Bismuthum, subnitricum oxydatum I. 300.
Bittererde, I. 82. ſ. Talkerde.
Bitterſalz, I. 89.
Blaſenoxyd, II. 720.
Blauſäure, II. 697.
Blauſtoffgas, II. 659.
Blei, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften u. chemiſche Verhältniſſe II. 313. quantitative Beſtimmung 316. Trennung des Bleies vom Schwefel, Arſenik und Antimon. 318.
Bleiextract, I. 282.
Bleigummi, II. 329.
Bleihyperoxyd, 315.
Bleilegirungen, II. 329.
Bleioxyd, gelbes, rothes, braunes 314.
Bleioxyde, natürliche II. 322.
Bleioxydul, 314.
Bleiſalze, künſtlich bereitete I. 278. eſſigſaures baſiſches 282. neutrales 280. neutrales ſalpeterſaures 278. Bleizucker 280. Anwendung zur Abſcheidung der Pflanzenſäuren 756.
Bleiſalze, natürliche II. 322. kohlenſaures 328. molybdänſaures 552. phosphorſaures 325. phosphor-arſenikſaures 335. ſchwefelſaures 322.
Bleiſalze, Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien II. 315.
Bleiſuboxyd, 314.
Bleivitriol, natürlicher 322.
Blenden, II. 212. Zerlegung derſelben 212. (ſ. Zink.)
Blick des Silbers, II. 277.
Blutroth, II. 701.
Boracit, Zerlegung deſſelben I. 564.
Borax, I. 208. zum Aufſchließen harter Steinarten angewandt 449.
Boraxſalze, Zerlegung derſelben II. 191.
Boraxſäure, I. 115. 563. Bereitung 115. Eigenſchaften 116. II. 191. Anwendung als Reagens I. 117. ſ. auch den Anhang.
Boraxſaure erdige Verbindungen, Zerlegung derſelb. I. 562.

Boraxſaure Talkerde, Zerlegung derſelben 564.
Borosilicas, I. 564.
Braunkohle, II. 184.
Braunſpath, ſtängliger. Zerlegung deſſelben I. 575.
Braunſtein, I. 185. (ſ. auch Mangan.) Abſcheidung aus den Steinarten I. 435.
Brucen, II. 698.
Buntkupfererz, II. 298.

C.

Cadmium-Metall, karakteriſtiſch-phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 389. quantitative Beſtimmung 391. Trennung vom Zink und Schwefel 392.
Cadmiumoxyd, 389. natürliches 393. ſchleſiſches 394.
Cadmiumſalze, Verhalten gegen Reagentien 390.
Calciumoxyd, I. 172.
Calendulin, II. 704.
Calx muriatica I. 275. sulphurata 313. viva 172.
Capsicin, II. 701.
Carbonas, ammoniacalis I. 232. kalicus 225. Bicarbonas kalicus 229.
Carthamin, II. 704.
Carthaminſäure, 701.
Cerasin, II. 686.
Cerin, II. 693.
Cerit oder Cererit, Zerlegung deſſelben II. 566.
Cerium-Metall, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 563. quantitative Beſtimmung 565. Trennung von Eiſen 566.
Ceriumoxydul, 563. Hydrat 564. Oxyd 564.
Ceriumoxydulſalze, Verhalten gegen Reagentien 564.
Cetin, II. 714.
Chalcolith, II. 575.
Chamäleon, grüner und rother II. 450.
Chemie, analytiſche, zerlegende. Begriff derſelben I. 1. Kunſt und Wiſſenſchaft 2. Gegenſtände 4. Hülfsmittel 7. Nutzen 8. Geſchichte und Literatur derſelben 8.
Chinaſäure, II. 701.
Chinin, II. 701.

Chloranqueckſilber, doppelt I. 290.
Chlorgas, II. 656. Chloroxyd 657.
Chlorine oder Chlor, I. 56. Bereitung und Anwendung als Reagens 56. 57. liquide Bereitung und Anwendung 57.
Chlorophyll, II. 704.
Choleſterine, II. 715.
Chromerze, II. 540.
Chromeiſen, II. 540.
Chrom-Metall, II. 534. karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe 534. quantitative Beſtimmung 539. Trennung von Blei und Kupfer 541. Chromoxydul 535. Chromoxyd 536. grünes 535. braunes 536. Chromoxydul-hydrat 536. Chromſäure 536. Chromoxydulſalze. Verhalten gegen Reagentien 536. Chromoxydſalze 537. Chromſaure Salze 538.
Chromoxyd, Ausſcheidung aus erdigen Foſſilien I. 479.
Chromas kalicus, I. 224.
Cinchonin, II. 700.
Citronenſäure, II. 695.
Coaks der Steinkohlen II. 174.
Cöleſtin, I. 536.
Coniumſäure, II. 704.
Cremor Tartari, I. 215.
Crodonium, ein vermeintliches neues Metall. Das Geſchichtliche hierüber I. 593.
Cuprum, I. 69. sulphuricum 292. sulphurico-ammoniatum 294.
Curcumin, II. 704.
Cyanogengas, II. 659.
Cyanqueckſilber, I. 261.
Cyanuretum Hydrargyri, I. 261.
Cytisin, II. 704.

D.

Daphneum oder Daphneolin, II. 700.
Daphneine, II. 704.
Datholith, Zerlegung deſſelben I. 564.
Datiscin, II. 704.
Daturium oder Daturin, II. 699.
Dekantation, I. 357.

Dekantirgefäße, I. 361.
Delphinin, II. 700.
Deſtillation, trockene der organiſchen Subſtanzen, ein Mittel zu ihrer Analyſe II. 782.
Detonationsröhren, Verfahren, ſie zu verfertigen II. 639.
Diamant, Karakter deſſelben II. 163.
Digitalin, II. 700.
Duodecimalkubikzoll, pariſer, engliſcher und rheinländiſcher Waſſer. Genaue Gewichtsbeſtimmung deſſelben II. 616.
Durchſeihung, I. 357.

E.

Eigenſchaften, phyſiſche I. 371.
Eiſen, phyſiſche Eigenſchaften und karakteriſtiſche chemiſche Verhältniſſe deſſelben II. 330. als Reagens. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung deſſelben I. 75. quantitative Beſtimmung II. 337. Eiſenoxydul oder Protoxyd 331. Eiſenoxyd oder Deutoxyd 331. Oxydo = Oxydul 331. Eiſenoxyde, verſchiedene Berechnung ihres Sauerſtoffgehalts nach Berzelius und Stromeyer 340. 341. Berechnung in den Foſſilien mit Rückſicht auf die verſchiedenen Oxydationsſtufen I. 431. Eiſenoxyde ohne Waſſer. Zerlegung derſelben II. 352. Eiſenoxydhydrat. Beſtimmung des Waſſergehalts 356.
Eiſenblauſpath, II. 359.
Eiſengehalt der Mineralwaſſer, Beſtimmung deſſelben II. 129.
Eiſenoxydulſalze, Verhalten gegen Reagentien II. 333. Eiſenoxydſalze. Verhalten gegen Reagentien 334. Oxydo = Oxydulſalze, Verhalten gegen Reagentien 336.
Eiſenpecherz, II. 357.
Eiſenreſin, II. 364.
Eiſenſalze, natürliche 357 fg. baſiſches arſenikſaures Eiſenoxyd 358. 362. kieſelſaures 364. kleeſaures 364. kohlenſaures 361. phosphorſaures 359. ſchwefelſaures, neutrales und baſiſches 357. künſtlich bereitetes. Bereitung und Anwendung als Reagens I. 296.
Eiſenſpath, II. 361.
Eiſenſtein, flüchtiger II. 361.
Eiſenverhalten gegen Galläpfeltinktur I. 135.
Eiter, II. 721.
Eiweiß, der Pflanzen II. 687. der Thiere 713.

Eieröl, II. 715.
Eläine, II. 693.
Elaterin, II. 189. ein eigenthümlicher Pflanzenſtoff 705.
Ellagiqueſäure, II. 702.
Emetin, II. 705.
Emulſin, II. 687.
Engelſüßwurzel, II. 745.
Enulin, II. 705.
Erdharz, in Steinkohlen II. 176. elaſtiſches II. 189.
Erdige-Foſſilien mit entwickelter Säure II. 498. Zerlegung derſelben. Beſtimmung ihres Waſſergehalts 500. weitere Zerlegung 502. Unzulänglichkeit der Zerlegung durch kohlenſaures Kali 503.
Erythrogen, II. 720.
Eſſigſäure, I. 117. Bereitung 117. ſpecif. Gewicht 118. Anwendung als Reagens 119.
Euchlorine, II. 657.
Eudialith, Zerlegung deſſelben I. 486.
Eudiometer, II. 634. verſchiedene Arten derſelben 634–645. Salpetergaseudiometer 634. Phosphoreudiometer 637. Schwefelkali- oder Schwefelkalkeudiometer 645. Waſſerſtoffgas- oder Voltaiſches Eudiometer 639. Vorſichtsmaßregeln beim Gebrauch deſſelben 641.
Extractions-Apparate, II. 671. ihre Anwendung 673.
Extractivſtoff, bitterer 690. gummichter 691. kratzender 691. ſüßer 689. der Ackergrume I. 583. Ausmittelung durch ſalpeterſaures Silber 305.

F.

Fällung, I. 355.
Fahlerze, Zerlegung derſelben II. 298.
Farbeſtoff, extractiver II. 692. harziger 692.
Farrenkrautwurzel, männliche. Zerlegung derſelben II. 737. Beſtandtheile derſelben 743.
Faſerſtoff, thieriſcher II. 713.
Feldſpath, Zerlegung deſſelben I. 470.
Fernambukpapier, I. 319.
Fernambuktinktur, I. 318.
Ferrum, I. 75. sulphuricum oxydulatum 295. oxydatum 298.
Fett der Thiere II. 714.

Filter und ihre Zurichtung I. 357.
Filtration, I. 357.
Filtrirapparat, einfacher. Beſchreibung ſeiner Abbildung II. 805.
Fluoſilicate, 559.
Flußſäure, Eigenſchaften derſelben I. 550.
Flußſaure Verbindungen 548. Flußſaurer Kalk 551. Flußſaure Alaunerde mit Natron. Zerlegung derſelben 564. Flußſaure Kieſel- und Alaunerdeverbindungen. Zerlegung derſelben 559. Fluß-phosphorſaure Verbindungen. Zerlegung derſelben 553. Flußphosphorſaurer Kalk 553. Flußphosphorſaure Talkerde 557. ſ. auch den Anhang.
Flußſpath, 551.
Formel, allgemeine für die Zerlegung der Mineralwaſſer II. 108.
Formeln, chemiſche I. 391. Gründe für dieſelben 392. Nähere Erklärung derſelben 397. Darſtellung der Reſultate der Analyſen in ſolchen Formeln 401. mineralogiſche I. 399. ſtöchyometriſche für Mineralwaſſer II. 139.
Fungin, 696.

G.

Gadolinit, Zerlegung deſſelben I. 495.
Gagat, II. 183.
Gahnit, II. 387.
Gallenſubſtanz, gelbe II. 716.
Gallerte, der Pflanzen II. 686. thieriſche 712.
Galläpfeltinktur, I. 134. Bereitung und Anwendung als Reagens 135.
Gallmey, II. 386. blättriger 386. gewöhnlicher ebendaſ.
Gallusſäure, I. 134. Bereitung 134. Anwendung als Reagens 135. II. 695.
Gas, flußboronſaures II. 657. kieſelflußſaures II. 667. kohlenſaures 628. hydrothionſaures 631. ölerzeugendes 629. ſalpetrigſaures 656. ſalzſaures 657. ſchwefligſaures 650.
Gasarten, II. 603 fg. qualitative Beſtimmung 603. quantitative Beſtimmung 604. Beſtimmung des Volumens derſelben mit Rückſicht auf den Druck 601. mit Rückſicht auf die Temperatur 610. Geſetz für die Ausdehnbarkeit durch die Wärme 610. Correction eines Luftvolumens wegen des verſchiedenen Zuſtandes der Feuchtigkeit 613. Davy's einfacher Corrections-

apparat des Volumens der Gasarten wegen veränderten Drucks und Temperatur 615. abſolutes und ſpecifiſches Gewicht mehrerer Gasarten 620. Gleichungen für die Verwandlung der nach verſchiedenen Maßen beſtimmten Voluminum der Gasarten in einander 622.

Gasgemenge, Zerlegung derſelben II. 633. Beſtimmung des Waſſerſtoffgaſes in einem Gasgemenge 648. zuſammengeſetzte Gasgemenge aus den gewöhnlichen brennbaren Gasarten und Zerlegung derſelben 650. Abſcheidung des ſchwefligſauren Gaſes aus einem Gasgemenge 655.

Gehirnfett, II. 715.

Gelbbleierz, II. 552.

Gentianin, II. 690.

Gerbeſtoff, II. 691.

Gewichtsbeſtimmung, I. 364. verſchiedene Gewichte und Gleichungen für dieſelben 367.

Gichtroſentinktur, I. 323.

Glanzkupfer, II. 296.

Glaserz oder Glanzerz II. 257.

Glockenmetall, Zerlegung deſſelben II. 366.

Glycion, II. 705.

Glycyrrhizin, II. 705.

Gold, Bereitungsart und Anwendung deſſelben als Reagens I. 64. karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe deſſelben II. 242. quantitative Beſtimmung deſſelben 245. Goldoxydul 243. Goldoxyd 243. Goldoxydhydrat 243. Goldoxyd, ſalzſaures I. 306. Goldſalze 306. Goldauflöſung, ſalzſaure. Verhalten gegen Reagentien II. 244.

Granat, böhmiſcher. Analyſe deſſelben I. 444.

Graphit, II. 169.

Graswurzelzucker, II. 689.

Graugültigerz, Zerlegung deſſelben II. 263.

Grundſtoffe, herrſchende im Pflanzenreiche 707. untergeordnete 709. herrſchende im Thierreiche 721. untergeordnete 722. Darſtellung und quantitative Beſtimmung derſelben in den nähern Materialien der organiſchen Körper durch verſchiedene Methoden 763. das Geſchichtliche 763. Zerlegung durch hyperoxydirt-ſalzſaures Kali 765. durch Kupferoxyd 769.

Gummi, II. 686.

H.

Hämatine, II. 705.
Halogen, I. 56. Hand Gahns, Beſchreibung ihrer Abbildung II. 792.
Harnſtoff, II. 716. Harnſäure II. 717.
Harz, II. 692. Hartharz 692.
Hauſenblaſe, I. 326.
Heidelbeerentinktur, I. 323.
Helleborin, II. 705.
Herbſtroſentinktur, I. 325.
Honigſtein, II. 194. Honigſteinſäure II. 196.
Hordein, II. 687.
Hornſilber, natürliches II. 257.
Humus, Beſtandtheil der Ackergrume I. 581.
Hydrargyrum, I. 67. hydrocyanicum s. borussicum 261. muriaticum oxydatum s. corrosivum 290. nitricum oxydatum 285. oxydulatum 289.
Hydras, baryticus I. 178. kalicus 159. natricus 165.
Hydrate, Beſtimmung derſelben im allgemeinen I. 566. Waſſergehalt derſelben beſtimmt II. 9.
Hydrogenium, I. 79.
Hydro-Cyanas, hydrargyricus I. 261.
Hydrojodas kalicus I. 267.
Hydrojodſäure, II. 19.
Hydrosulphuretum, ammonicum I. 235. kalicum 238.
Hydrothionſäure, I. 143. Karaktere und Vorkommen in der Natur II. 19. Bereitung 143. Anwendung als Reagens. Wirkungsart auf Metallauflöſungen 144. Verhalten gegen einzelne Metalle 147.
Hyoscyamin, II. 699.
Hyperchloridum Hydrargyri I. 290.
Hyperoxyde, II. 233.
Hyperoxydum, cupricum II. 290. cobalticum 467. manganicum 448. manganosum 448. niccolicum 485. plumbicum 315. zincicum 380.

J.

Ichtyocolla, I. 326.
Idocraſe, Analyſe derſelben I. 440.

Igaſurſäure, II. 702.
Inflammabilien, II. 157. Karakteriſtik im allgemeinen 157. phyſiſche Eigenſchaften 158. Miſchung und Zerlegung derſelben im allgemeinen 159. Eintheilung derſelben nach ihren Grundſtoffen 160. leichter verbrennliche und ihre chemiſche Conſtitution 171.
Inulin, II. 687.
Jodine oder Jod, I. 58. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung als Reagens 59. Jodineſtärke I. 327.
Jodium, I. 58.
Iridium, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 588. Oxyde, verſchiedene 589. Salze. Verhalten gegen Reagentien 589.
Iſatin, II. 706.
Junonium, ein vermeintlich neues Metall. das Hiſtoriſche darüber II. 595.

K.

Käſeſtoff, II. 713.
Kaffeeſtoff, II. 706.
Kali, arſenikſaures I. 220. anthrazothionſaures 263. Blauſaures Eiſenoxydulkali 257. blauſaures eiſeneſſigſaures 269. Oxydulkali 239. hydrothionſaures 238. hydrojodſaures 267. chromſaures I. 224. kohlenſäuerliches oder einfach kohlenſaures 225. geſättigt oder doppelt kohlenſaures 229. kleeſaures 210. oxychlorinſaures 202. ſalpeterſaures 192. ſalzſaures 194. hyperoxygenirt-ſalzſaures 202. ſchwefelſaures 286. ſaures ſchwefelſaures 287. ſchwefelblauſaures 263. ſaures weinſteinſaures 215.
Kali, aceticum I. 269. anthrazothionicum I. 263. biarsenicicicum 220. borussicum 239. carbonicum 225. bicarbonicum s. carbonicum saturatum 229. causticum 159. hydrothionicum 238. hydrojodicum 267. muriaticum 194. hyperoxygenato-muriaticum 202. nitricum 192. oxalicum 210. oxychlorinicum 202. sulphuricum 286. sulphuro-hydrogenatum 263. sidero-hydrocyanicum 239.
Kaligehalt im Meerwaſſer und Kochſalz II. 146.
Kalihaltige Foſſilien, Zerlegung derſelben I. 460. durch kohlenſauren Baryt 464. durch ſalpeterſauren Baryt 461. durch Boraxſäure 467. durch kohlenſauren oder ätzenden Kalk 468. durch ſalpeterſaures Blei 468. 469. durch Schwefelſäure 465.

Kaliſalze, Karakteriſtik im allgemeinen und Abtrennung des Kali's II. 22.
Kaliumoxyd, I. 159. Kalium sulphuratum I. 311.
Kalk, Eigenſchaften deſſelben, I. 514. quantitative Beſtimmung 514. Trennung vom Strontian 522. von der Talkerde 508. durch kohlenſaures Ammoniak 509. durch geſättigt kohlenſaures Kali 508. durch kleeſaures Kali 511. durch Salmiak 510. durch Schwefelſäure 510. Kalk, flußſaurer. Zerlegung deſſelben I. 551. fluß=phosphorſaurer 553. wolframſaurer II. 564. ſaurer apfelſaurer II. 755. Kalkmergel I. 588. Kalkſalze II. 25. Kalkwaſſer I. 172. Bereitung und Anwendung als Reagens 173. Kalk, unempfindlich gegen Kleeſäure I. 568.
Kampfer, II. 694.
Kaoutſchouk, II. 694. Röhren aus demſelben zum Verſchließen II. 228. Anm.
Kapelle, Abtreiben auf derſelben II. 274. Kapellenfutter ebdaſ.
Kartoffeln, friſche. Analyſe derſelben II. 723. Kartoffelnſaft. Unterſuchung deſſelben 729. Aſche 730.
Kieſe, II. 212.
Kieſelerde, Eigenſchaften derſelben I. 426. Abtrennung 426. Kieſelerdehaltige Steine I. 422. gewöhnliches Verfahren bei ihrer Analyſe 422. anderweitige Methoden 434. Aufſchließen derſelben durch Borax 449. durch kohlenſaures Natron 448. Kieſelerdeverbindungen, flußſaure. Analyſe derſelben I. 559. Kieſelmangan II. 465.
Kleber, II. 687.
Kleeſäure, Bereitung derſelben I. 121. Eigenſchaften I. 122. Miſchung 123. Anwendung als Reagens 124.
Knallgasgebläſe, I. 385.
Kobalt, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 467. quantitative Beſtimmung 471. Trennung vom Arſenik, Eiſen und Schwefel 472. Kobaltoxyd 467. Kobalthyperoxyd 467. Kobaltoxyd, ſeladongrünes 468. Kobaltoxydhydrat 468. Kobaltoxyde, natürliche 481. Trennung des Kobalt vom Mangan 481.
Kobaltglanz, Zerlegung deſſelben nach verſchiedenen Methoden II. 474.
Kobaltſalze, Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien II. 469. natürliche 481. arſenikſaures 482. ſchwefelſaures 482.
Kochſalz, I. 196. verſchiedene Arten deſſelben II. 149.
Königswaſſer, I. 111.

Kohlenblende, Zerlegung derſelben II. 169.
Kohlenmetalle, II. 226.
Kohlenoxydgas, II. 627.
Kohlenſäure, Karakter derſelben I. 507. II. 17. in erdigen Foſſilien Ausſcheidung und quantitative Beſtimmung 505. in gasförmigem Zuſtande, in Mineralwaſſern. Quantitative Beſtimmung II. 77.
Kohlenſäuregehalt der Atmoſphäre II. 647.
Kohlenſaure erdige Foſſilien, Zerlegung derſelben I. 505. Beſtimmung der Kohlenſäure durch verſchiedene Methoden 506. kohlenſaurer Baryt 519. kohlenſaurer Kalk und Talk 507. kohlenſaurer Strontian 519.
Kohlenſtoff, reiner gleich Diamant II. 163. Verfahren zur Beſtimmung der Menge deſſelben in kohlenſtoffhaltigen Foſſilien durch Verbrennen im Sauerſtoffgas 165. durch Verbrennen mit gebundenen ſauerſtoffhaltigen Körpern, namentlich mit ſalpeterſauren und chlorinſauren Salzen 168.
Kohltinktur, I. 324.
Kohlenwaſſerſtoffgas, II. 629.
Kothſtoff, II. 717.
Kryolith, Zerlegung deſſelben I. 561.
Kupellation, Reinigung des Silbers dadurch II. 472.
Kupfer, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 296. Darſtellung von reinem Kupfer und Anwendung als Reagens I. 69. quantitative Beſtimmung II. 293. Trennung vom Eiſen 297.
Kupferglanz, II. 296.
Kupferhammerſchlag, II. 290.
Kupferkies, II. 296. meſſinggelbe Zuſammenſetzung deſſelben 298.
Kupferlaſur, II. 304.
Kupferoxyd, Anwendung zur Beſtimmung der letzten Grundſtoffe der organiſchen Körper 768. zweifaches Verfahren, erſtes 768. zweites 776.
Kupferoxydul oder Protoxyd. II. 290. Kupferoxyd ſchwarzer. Bereitung und Anwendung I. 184. II. 290. Kupferoxydhydrat II. 291. Kupferhyperoxyd 290.
Kupferſalze, natürliche II. 300. kohlenſaures, zwei Arten deſſelben. Zerlegung 304. ſalzſaures 301. ſchwefelſaures 301. Anwendung als Reagens I. 292. Berechnung des Waſſergehalts der Kupferſalze II. 307.

Kupferoxydulſalze, Verhalten gegen Reagentien II. 291. Kupferoxydſalze, Verhalten gegen Reagentien 292.
Kupfernickel, II. 495.
Kupferoxyd-Ammoniak, ſchwefelſaures, I. 294.
Kurkumapapier, I. 322.
Kurkumatinktur, I. 321.

L.

Lackmuspapier, I. 314. geröthetes 322.
Lackmustinktur, I. 314. eigenthümliche Wirkung auf Schwefelſäure und Hydrothionſäure 315. auf Boraxſäure 316.
Lackſäure, II. 702.
Laktukſäure, II. 702.
Lampe zu Löthrohrverſuchen. Beſchreibung derſelben II. 787.
— zu analytiſchen Verſuchen. Genaue Beſchreibung derſelben II. 789.
Laugenſalze, I. 159.
Legirungen der Metalle. Miſchung derſelben nach beſtimmten Verhältniſſen II. 211. von Blei und Silber; Zerlegung derſelben 276. des Kupfers 319. des Kobalts 482. des Silbers mit Kupfer; Zerlegung durch die Kupellation 278. des Zinks 388. des Zinns 377.
Letternmetall, Zerlegung deſſelben II. 415.
Liquor kali caustici I. 159.
Lithon, Eigenſchaften deſſelben I. 477. Lithonſalze und Beſtimmung ihres Lithongehalts II. 24. lithonhaltige Foſſilien. Zerlegung derſelben I. 475. Trennung von Natron und Kali 476.
Literatur, der analytiſchen Chemie I. 16 fg. Deutſche 16. Franzoſen 22. Britten 23. Schweden 23. Analytiker von andern Nationen 25.
Löthrohr, I. 373. nähere Beſchreibung 374. Gebrauchsart 376. doppelte Flamme 377. Erſcheinungen vor dem Löthrohr 379. Flußmittel beim Gebrauch deſſelben 380. Gahns und Berzelius Löthrohr. genaue Beſchreibung deſſelben II. 786.
Löſungsmittel, Anwendung derſelben in der Analyſe organiſcher Körper II. 664.
Lohaufguß, als Reagens I. 327.
Luft, atmosphäriſche. Zerlegung derſelben II. 634.
Lupulin, II. 690.

M.

Magiſterium Bismuthi I. 306.

Magnesia, pura I. 182. sulphurica I. 189.

Magnesium nigrum, I. 185.

Magneſiumoxyd, I. 182.

Magnetkies, Zerlegung deſſelben II. 344.

Malachit, II. 309.

Malventinktur, I. 323.

Mannazucker, II. 689.

Mangan, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 443. quantitative Beſtimmung 453. Trennung vom Eiſen, verſchiedene Methoden 454. vom Kalk und der Talkerde 460. von der Talkerde I. 435.

Manganblende, II. 461.

Manganeiſen, phosphorſaures II. 464.

Manganglanz, Zerlegung deſſelben II. 461.

Manganoxydulſalze, Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien II. 451. Manganſalze, oxydo-oxydulirte 452. Manganſalze, natürliche. Zerlegung derſelben II. 461.

Manganſilicate und Silico-Carbonate II. 465.

Manganſuboxyd, II. 444. Oxydul 445. Manganoxydulhydrat 446. Oxydo-Oxydul 447. Manganoxyd, braunes 447. kohlenſaures, 465. ſchwarzes 448. Manganhyperoxydul 448. Manganhyperoxyd I. 185. II. 448. Manganſäure 449. rothe 449. Manganoxyde natürliche 463.

Marſcherde, holſteiniſche. Beſtandtheile derſelben I. 585.

Materialien, nähere der organiſchen Körper II. 663. Ausſcheidung derſelben und Beſtimmung ihrer Eigenſchaften 678. Zerlegung in ihre letzten Grundſtoffe 681. nähere des Pflanzenreichs 685. Klaſſifikation derſelben 685. nähere des Thierreichs. Aufzählung und Karakteriſtik derſelben 771.

Materie, thieriſch-vegetabiliſche II. 688.

Meerwaſſer, Analyſe deſſelben II. 141.

Mekonſäure, II. 702.

Mennige, II. 314.

Mergel, Zerlegung deſſelben I. 587. verſchiedene Arten 586. kohlenſaure Talkerde haltiger 590.

Meſſing, Zerlegung deſſelben II. 309.

Metalle, Karakteriſtik im allgemeinen II. 197. Klaſſifikation derſelben 239. Ausmittelung durch vorläufige Unterſuchung 198. Hauptgattungen von Metallen 200. gediegene und Metalllegirungen. Analyſe derſelben im allgemeinen 202. Ausſcheidung der Metalle; aus ihren Auflöſungen im metalliſchen Zuſtande 204.

Metalloide, I. 76.

Metalloxyde im allgemeinen. Beſtimmung ihres Sauerſtoffgehalts durch verſchiedene Methoden 226. allgemeine Formel zur Beſtimmung des Sauerſtoffgehalts der Metalloxyde 230. Metalloxydhydrate 236. Metalloxyde von ſtärkerer Cohäſion 234. Ausſcheidung aus erdigen Foſſilien I. 479.

Metallſalze, II. 236.

Meteoreiſen, II. 499.

Meteorſteine, II. 499. Zerlegung derſelben.

Milchſäure, II. 718.

Milchzucker, II. 715.

Mineralwaſſer, II. 59. Analyſe derſelben. hiſtoriſche Momente 59-62. Beſtimmuug ihrer phyſiſchen Eigenſchaften 62. vorläufige Unterſuchung durch Reagentien 68-76. quantitative Zerlegung 78. Beſtimmung a) der gasförmigen Beſtandtheile 1) des kohlenſauren Gaſes 77. 2) des geſchwefelten Waſſerſtoffgaſes 86. 3) des Sauerſtoffgaſes und Stickgaſes 93. b) der fixen Beſtandtheile, 1) nach der älteren Methode 96. 2) nach Murrays Methode 108. Eiſengenhalt in Mineralwaſſern 129. Beſonderheiten bei Zerlegung der Schwefelwaſſer 130.

Mißpickel, II. 349.

Mönch, II. 274.

Molybdän, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 544. quantitative Beſtimmung 550. Trennung vom Schwefel 551. vom Blei 552. Molybdänoxyd, blaues 545. gelbes 546. hellbraunes 545. Molybdänſäure 546. molybdänige Säuren 545. Molybdänſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien 548.

Molybdänocher, II. 551.

Moosſtärkemehl, II. 687.

Morphium, II. 699.

Mucus, II. 773.

Muriacit, I. 534.

Murias, ammonicus I. 199. auricus 306. baryticus 273. cal-

cicus 275. hydrargyricus 290. kalicus 194. platinicus 308. stannosus 283.
Myricin, II. 693.

N.

Nadelerz, II. 404.
Natron boraxſaures. Bereitung und Anwendung als Reagens 208. benzoeſaures 218. bernſteinſaures 216. cauſtiſches 165. kohlenſaures. Anwendung zur Zerlegung harter Steinarten 448. phosphorſaures 207. ſalzſaures 196. ſchwefelſaures 188.
Natron ſtrahliges. Analyſe deſſelben II. 37.
Natronammoniak, phosphorſaures I. 207.
Natroniumoxyd, I. 165.
Natronſalze im allgemeinen und Abtrennung des Natrons II. 22.
Natrum, benzoicum I. 218. boracicum 208. muriaticum 196. phosphoricum 203. sulphuricum 288.
Nickel. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 484. Quantitative Beſtimmung 488. Trennung vom Kobalt, Eiſen und Kupfer 489., vom Arſenik, Schwefel und Antimon 495., vom Zink 499. Nickelgehalt des Meteor=Eiſens 499. Nickelhyperoxyd 485. Nickeloxyd 485. Nickeloxyd natürliches. Trennung vom Kalk und der Talkerde 498. Nickeloxyd arſenikſaures 498. Nickelſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien 486.
Nickelglanz, II. 495.
Nicotianin, II. 706.
Nitras, argenticus I. 301. baryticus 271. hydrargyricus 289. hydrargyrosus 285. kalicus 192. plumbicus 278.

O.

Oel, ätheriſches II. 694. Zerlegung deſſelben 779.
Ofen zu analytiſchen Verſuchen. Beſchreibung ſeiner Abbildung II. 794. verſchiedene Arten I. 353.
Ohrenſchmalz, II. 716.
Oleum Terebinthinae rectireficatum I. 313.
Olivil, II. 706.
Operationen, analytiſche im allgemeinen I. 344.
Organiſche Körper. Analyſe derſelben II. 661.

Orellin, II. 692.
Osmium. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 589. Osmiumoxyd 590. Osm.-Oxydul 590. Osmiumſalze 590. Osmium-Iridium II. 591.
Oxalas kalicus, I. 210.
Oxydum, calcicum I. 172. cericum II. 563. cerosum 563. chromicum 535. chromosum 535. cupricum 290. cuprosum 290. ferricum 331. ferrosum 331. ferroso-ferricum 331. hydrargyricum 281. hydrargyrosum 281. manganicum 448. manganosum 445. manganoso-manganicum 447. molybdicum 545. rhodeum 586. rhodicum 586. rhodosum 586. stannicum 369. stannosum 368. stibicum 407. stibiosum 407. uranosum 506. uranicum 506.
Oxydulſalze, Gebrauch zur Abſcheidung der Metalle im metalliſchen Zuſtande II. 204.
Oxygenium, I. 53.
Oxymeter, II. 634.
Oxysulphureta, metallica II. 212. Zerlegung derſelben 220.
Oxyſulphurete, metalliſche II. 212.

P.

Palladium. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 583. Trennung vom Platin durch Cyan-Queckſilber 580., vom Rhodium 581. Palladiumoxyd 583. Palladiumſalze. Verhalten gegen Reagentien 583. Unterſcheidungsmerkmal vom Silber 585.
Parillin, ein neues Pflanzenalkaloid ſ. den Anhang.
Pechblende. Zerlegung und Beſtandtheile derſelben II. 511. Pecherz II. 511.
Pflanzenſubſtanzen, klaſſificirt nach ihren letzten Grundſtoffen II. 708. Zerlegung derſelben ſ. Grundſtoffe.
Pflanzenſäuren. Regeln zur Darſtellung derſelben II. 753.
Phosphor als Reagens. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung I. 76.
Phosphorit, erdiger. Zerlegung deſſelben I. 553.
Phosphorſäure. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung I. 112.

Phosphorſäure in Foſſilien I. 538. Löthrohrprobe auf dieſelbe 539. Beſtimmung der Menge derſelben durch Verwandlung in phosphorſaures Blei. Schwierigkeiten hiebei II. 302.
Phosphorſaure Ammoniak-Talkerde. Analyſe derſelben II. 127.
Phosphorſaurer Kalk, I. 547.
Phosphorwaſſerſtoffgas, leichtes II. 658. leichtes ebend.
Phosphas, ammoniacalis I. 207. natricus 203. natrico-ammoniacalis 207.
Pharmakolith, II. 429. Phosgengas II. 660.
Picromel, II. 715. Picroglycin II. 690. Picrotoxin II. 698.
Phyteuma-Colla II. 688.
Picro-Pharmakolith, II. 430.
Pigmente auf Säuren, I. 314.
—— — Laugenſalze, I. 317.
—— der Alten. Zerlegung II. 483.
Pilzſäure, II. 702.
Platin, rohes. Deſſen Zerlegung II. 573. reines. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe 581. Platinoxyd 582.
Platin-Oxydul, 581.
Platinſalze, I. 308. Verhalten gegen Reagentien II. 582. ſalzſaures I. 308. ſchwefelſaures 310.
Platinſalmiak, I. 200.
Platinum muriaticum I. 308.
Plumbum aceticum I. 280.
——— nitricum I. 278.
Pollenin, II. 696.
Polychroit, II. 706.
Polyhalit. Zerlegung deſſelben II. 49.
Polypodium, filix mas. Zerlegung der Wurzel II. 737. vulgare 743.
Pottaſche. Unterſuchung derſelben II. 784.
Praſem. Analyſe deſſelben I. 438.
Preſſen. Verſchiedene Arten derſelben. Realſche, Romershauſiſche, Compreſſionspreſſe. Gebrauch bei Pflanzen-Analyſen II. 667. Wirkungsart derſelben 674.
Probiernadeln. Gebrauch derſelben II. 247. 279.
Probierofen II. 276. Beſchreibung ſeiner Abbildung 796.
Pſeudo-Alkannin, II. 692.
Purpurſäure, II. 717.

Q.

Quartirung oder Scheidung durch die Quart II. 246.
Quaſſin, II. 690.
Queckſilber. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung als Reagens I. 67. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 281. Quantitative Beſtimmung 285.
Queckſilber-Amalgam, natürliches II. 287.
—— Gas-Apparat, II. 802.
—— Horn-Erz, II. 288.
—— Leber-Erz, II. 288.
Queckſilber-Oxyd, 281. Queckſilberoxydul 281. Queckſilberoxydſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien 284. Queckſilberoxydulſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien 283. blauſaures I. 261. hydrocyanſaures 261. ſalpeterſaures Oxydſalz 289. ſalpeterſ. Oxydulſalz 285. natürliches ſalzſaures II. 288.

R.

Ratanhiaſäure, II. 702.
Reagentien, I. 32. Begriff derſelben 33. Zahl 34. Wirkungsart 35. Empfindlichkeit 35. Maßſtab für dieſelbe 37. Grund der verſchiedenen Empfindlichkeit 39. Anwendungsart und Regeln für dieſelbe 44. Auswahl derſelben 51.
Retinasphalt, II. 191.
Rhabarberin, II. 707.
Rhabarbertinktur, I. 317.
Rhabarberpapier, 318.
Rheumin, II. 707.
Rhodium, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 586. Rhodiumoxyde, drei Arten derſelben 587. Rhodium-Roſentinktur I. 324. Roſenpapier I. 324.
Rothbraunſtein-Erz, II. 465.
Rothgültig-Erz. Zerlegung deſſelben II. 219.
Rothſpießglanz-Erz, II. 414.

S.

Sabadillin, II. 699.
Saccharum, Saturni, I. 280.
Säuerling, eiſenhaltiger zu Langenau. Zerlegung deſſelben II. 118.
Säuren, I. 81. mineraliſche. Karaktere derſelben II. 4. arſenige II. 417. Verhalten derſelben gegen Waſſer 418. gegen Reagentien 421. manganige 450. ſchweflige I. 93.
Salmiak, I. 199. natürlicher. Zerlegung deſſelben II. 39.
Salpeter, I. 192. Sapetergas II. 659.
Salpeterſäure als Reagens, I. 94. ſtärkſte aber rauchende 94. ſtarke 95. Tafeln über die ſpecif. Schwere 97. 98. Ausmittlung, II. 13.
Salpeterſalzſäure, I. 111.
Sal Tartari, I. 225.
Salze oder ſalzige Körper der anorganiſchen Natur. Begriff derſelben II. 1. ihr Geſchmack 2. ihre Auflöslichkeit 3. drei Hauptabtheilungen derſelben 3. Mineralſalze im engern Sinne 5. Waſſergehalt derſelben 7. Einfache, ihre Unterſuchung auf ihre Säure 10. neutrale Säure, und baſiſche 29. Doppelſalze 31. Zerlegung derſelben 32. Mehrfache Salze 34. Salzgemenge 35. 75. mit einander unverträgliche in Mineralwaſſern 137.
Salze, verſchiedene nach ihrem Säuregehalt II. 10. anthrazothionſaure I. 263. arſenikſaure I. 220. II. 425. arſenigſaure II. 418. blauſaure I. 239. bernſteinſaure 216. benzoeſaure 218. boraxſaure 208. II. 16. chlorinſaure II. 155. chromſaure I. 224. hydrocyanſaure 239. hydrojodſaure I. 267. II. 19. hydrothionſaure I. 235. II. 19. in Mineralwaſſern, und Beſtimmung derſelben 134. hyperoxygenirt-ſalzſaure 202. kleeſaure I. 210. kohlenſaure 225. oxyjodinſaure II. 155. phosphorſaure I. 203. II. 17. ſalpeterſaure I. 192. II. 13. ſalpetrigſaure II. 154. ſalzſaure I. 194. II. 14. ſcheelſaure II. 556. ſelenſaure II. 155. ſchwefelſaure I. 186. II. 12. ſchwefligſaure I. 191. II. 154. ſchwefelblauſaure I. 263. weinſteinſaure 215.
Salze im Pflanzenreiche II. 710. im Thierreiche 723. Salzſäure 101. ſtärkſte. Bereitung derſelben 101. ſchwächere. Bereitung 102. Eigenſchaften 102. Tafeln über die ſpecifiſche Schwere 105. Anwendung als Reagens 108. Ausmittlung derſelben in Salzen II. 14.

Salzſäure, oxygenirte oder oxydirte I. 56. liquide 57.
Salzſoole, II. 141.
Sandmergel, I. 588.
Santalin, II. 692.
Sarcocolla, II. 707.
Sarſaparillwurzel. Zerlegung derſelben II. 731. Beſtandtheile 736. Aſche 737.
Saſſolin, chemiſche Unterſuchung deſſelben II. 57.
Sauerſtoff, I. 53. Gas. Bereitung und Eigenſchaften 54. II. 626. Anwendung als Reagens 55.
Sauerſtoffgebläſe, I. 385.
Scheel-Metall. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 554. Quantitative Beſtimmung 557.
Scheeloxyd, blaues 554. gelbes 555.
Scheidewaſſer, doppeltes, I. 95.
Schleimharz, II. 693.
Schrift-Metall, II. 415.
Schwefel. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung deſſelben als Reagens, I. 78. natürlicher II. 162.
Schwefeläther. Bereitung und Anwendung I. 340.
Schwefelantimon, II. 412. Schwefelarſenik. Zerlegung deſſelben II. 428.
Schwefelblei, ſpießglanzhaltiges II. 300.
Schwefelkalium. Bereitung und Anwendung als Reagens I. 311.
Schwefelkalk. Bereitung und Anwendung als Reagens I. 13.
Schwefelkies. Zerlegung deſſelben II. 344.
Schwefelkupfer, II. 296.
Schwefelleber, alkaliſche I. 311.
Schwefelleberluftwaſſer, geſäuertes I. 157.
Schwefel-Mangan, II. 461.
Schwefel-Metalle, II. 212. chemiſche Karaktere derſelben im allgemeinen 216. Verſchiedene Arten der Zerlegung 217. Berechnung ihrer Miſchung 220.
Schwefel-Metall-Oxyde, II. 461.
Schwefelſäure, II. 555. Trennung vom Kalk und Eiſen 557.
Schwefelſäure als Reagens I. 81. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung 81. Tafeln der ſpecifiſchen Schwere 86. Ausmittlung in Salzen II. 12.
Schwefelſilber, II. 257.

Schwefelſtickgas in Mineralwaſſern II. 93.
Schwefelwaſſer. Beſonderheiten bei ihrer Zerlegung II. 130.
Schwefelwaſſerſtoffgas, II. 631.
Schwefelwaſſerſtoffſäure, I. 143.
Schwefelwismuth, II. 402.
Schwefelzink, II. 382.
Schwerſpath, I. 535.
Schwerſtein, II. 561.
Scillitine, II. 709.
Selenkupfer, II. 298.
Selen=Metalle, II. 223 und im Anhange.
Selenwaſſerſtoffgas II. 638.
Silber. Bereitung und Anwendung als Reagens I. 65. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 250. Quantitative Beſtimmung 253. Trennung vom Golde 247. vom Schwefel 257. vom Spießglanze und Schwefel 259. vom Kupfer, Eiſen, Spießglanz und Schwefel 263. vom Blei, Kupfer, Eiſen, Spießglanz und Schwefel 265.
Silberoxyd, II. 251.
Silberſalze, I. 301. II. 252. eſſigſaures I. 305. ſalpeterſaures 301. ſalzſaures natürliches II. 257. ſchwefelſaures 252. Verhalten der Silberſalze gegen Reagentien 251.
Skorodit, II. 362.
Smaragd. Zerlegung deſſelben I. 451.
Soda, Arten derſelben II. 785.
Solanine, II. 693.
Speichelſtoff, II. 717.
Spermatine, II. 716.
Sphene, II. 531.
Spierſäure, II. 755.
Spießglanz, ſ. Antimon.
Spießglanzſilber. Trennung des Silbers vom Antimon II. 255.
Spießkobalt, II. 473.
Stabeiſen, II. 365.
Stärkmehl als Reagens, I. 327. Karaktere deſſelben II. 687.
Stahl, II. 365.
Stannum, I. 71. muriaticum oxydulatum 283.
Stearine, II. 693.
Steinarten. Analyſe derſelben I. 419.
—— härtere. Analyſe derſelben 421.

Steinkohlen, II. 172. Zerlegung derſelben und Beſtandtheile 172. Unterſuchung durch Deſtillation und Auffangung der gasförmigen Stoffe 176. Erdharz in Steinkohlen 176. Steinkohlenſubſtanz, ihre Eigenthümlichkeit 181. Bernſteinſäure in Steinkohlen 183.
Steinöl, II. 189.
Steinſäure, II. 717.
Stickgas, II. 626.
Stickſtoffoxydul, II. 659.
Stinkharz oder ſchwefelhaltiger Stinkſtoff in Mineralwaſſern II. 131.
Strontian. Karaktere deſſelben I. 520. Quantitative Beſtimmung 520. Trennung vom Baryt 531. vom Kalk 522. kohlenſaurer. Zerleguag deſſelben 519. ſchwefelſaurer. Zerlegung deſſelben 535. Verbindung mit ſchwefelſaurem Baryt und Trennung davon 535.
Strychnin, II. 698.
Sublimat, ätzender I. 290.
Succinas, natricus I. 216.
Sulphas, aluminicus I. 190. cupricus 292. cuprico - ammonicus 294. ferrosus 295. ferricus 298. kalicus 187. natricus 188.
Sulphur, I. 78.
Sulphuretum, calcicum I. 313. calicum 311.
Superoxydum, jodicum I. 58. muriaticum 56.

T.

Tafeln der elementaren Subſtanzen, Oxyde und Säuren und ihrer ſtöchyometriſchen Werthe I. 408.
——— über die chemiſchen Verhältniſſe der Erden I. 220. der Alkalien I. 220. der Metalle II. 602.
Talg, II. 714.
Talkerde. Karakteriſtiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe I. 433. Trennung vom Kalk 436. 508. vom Kalk und Mangan 432. von der Thonerde 567. Abtrennung aus Mineralwaſſern II. 125.
——— reine. Bereitung und Anwendung als Reagens 182.
——— in Kohlenſäure aufgelöſt reagirt alkaliſch II. 4. Anm.
——— fluß - und phosphorſaure. Zerſetzung derſelben I. 557.
——— ſchwefelſvure. Bereitung und Anwendung als Reagens I. 189.

Talkerdehydrat, I. 565.
Talkſalze, II. 26.
Tantalit. Zerlegung deſſelben II. 571.
Tantal-Metall. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 567. Quantitative Beſtimmung 570. Trennung vom Eiſen, Mangan, Yttererde 570. Tantaloxyd 568. Tantalſäure 568. Verhalten gegen Galläpfeltinktur 569. Tantaloxyd in erdigen Foſſilien I. 480. Abſcheidung deſſelben 486.
Tellureta, II. 441.
Tellur-Metall. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 438. Quantitative Beſtimmung 441. Trennung vom Golde, Silber, Kupfer, Blei, Mangan und Schwefel 441. gediegenes natürliches 441.
Tellur-Oxyd, 439. Tellurſalze. Verhalten ihrer Auflöſung gegen Reagentien 440.
Tellurwaſſerſtoffgas, II. 658.
Terpentinöl, rectificirtes I. 343.
Thonerde, ſchwefelſaure. Bereitung und Anwendung als Reagens I. 191.
Thonerde, ſ. Alaunerde.
Thonmergel, I. 588.
Thonſalze, II. 27.
Tiegel von Platina, I. 349. Größe und Form derſelben 350. von Silber 351.
Tinctura, alceae I. 325. baccarum myrtilli 323. brassicae 324. curcumae 321. gallarum 134. lackmoes s. heliotropii 314. ligni brasiliensis 318. malvae 323. Paeoniae 323. rosarum 324. rhei 317. violarum 326.
Titan, gediegenes II. 518.
Titan-Eiſen, II. 530.
Titanit, II. 531.
Titan-Metall, II. 517. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe 517. Quantitative Beſtimmung 525. Trennung vom Eiſen durch verſchiedene Methoden 527. von der Kieſelerde und dem Kalke 531.
Titan-Oxyd, 519. Oxydul 518.
Titan-Oxyd. Aehnlichkeit mit der Zirkonerde II. 532. in erdigen Foſſilien I. 480. Abſcheidung deſſelben 480.

Titanſäure, 519. Verhalten des Oxyds gegen Flüſſe 520.
Titanſalze und Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien 522. insbeſondere gegen eiſenblauſaures Kali. Anm. 524.
Torf. Torfſubſtanz II. 184.
Tragantſtoff, II. 686.
Trauben-Erz, II. 327.
Traubenzucker, II. 689.
Tubus ferruminatorius I. 372.
Tungſtein, II. 561. Zerlegung deſſelben 561.
Tungſteinſäure, II. 555.

U.

Uranglimmer, 511.
Uran-Metall, II. 505. Karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe 505. Quantitative Beſtimmung 510. Trennung vom Eiſen, Kobalt, Kupfer, Blei, Arſenik, Schwefel, Kalk 511.
Uran-Oxyd, 506.
Uran-Oxydhydrat, 508.
Uran-Oxydul, 506.
Uran-Oxydulhydrat, 507.
Uran-Oxydſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien 509.
Uran-Oxydulſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien 508.
Uran-Oxyde, natürliche.
Uranocher, 514.
Uranit, 515.
Uranſalze, natürliche 515.

V.

Vauqueline, ein chromſaures Doppelſalz II. 542.
Veilchenſaft, I. 326.

Veilchentinktur, I. 326.
Verbindungsſtufen der Atome I. 395.
Veſtäum oder Veſtium, ein vermeintliches neues Metall. Das Geſchichtliche hierüber II. 597.
Veſuvian, Analyſe deſſelben I. 440.
Volumina, Berechnung der Miſchung nach denſelben I. 405.
Vogelbeerſäure, II. 755.
Vorrichtung Gahns zur Feſthaltung von Glocken. Beſchreibung der Abbildung derſelben II. 791.

W.

Waage, I. 366.
Wachs, grünes der Pflanzen. Abſcheidung deſſelben II. 730.
Wagnerit, Zerlegung deſſelben I. 557.
Wallrath, II. 714.
Waſſer, deſtillirtes. Gebrauch als Reagens I. 328.
Waſſerblei, Zerlegung deſſelben II. 551.
Waſſergehalt, der Foſſilien. Beſtimmung deſſelben I. 500. Decrepitationswaſſer 500. Kryſtalliſationswaſſer 501. Hydratwaſſer 502.
Waſſerſtoff, als Reagens I. 79.
Waſſerſtoffgas, II. 626. verſchiedene Beſchaffenheit deſſelben nach der verſchiedenen Art der Bereitung 643.
Waſſerſtoffgas, geſchwefelter, I. 143. in Mineralwaſſern. Quantitative Beſtimmung deſſelben II. 86.
Wawelit, Zerlegung deſſelben I. 544.
Weingeiſt, rectificirter I. 330. Tafel über ſeine ſpecifiſche Schwere 332. Anwendung 338.
Weinprobe, Hahnemanniſche I. 157.
Weinſtein, I. 215.
Weinſteinſäure, Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung als Reagens I. 128. Trennung von der Citronenſäure II. 754.
Weinſteinſalz, I. 225.
Weißbleierz, II. 328.
Weißgültigerz, Zerlegung deſſelben II. 265.
Weißkupfer, II. 504.
Wismuthglanz, Zerlegung deſſelben II. 402.
Wismuthmetall, karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 398. quantitative Beſtimmung 401. Trennung von Blei und Zinn 405.

Wismuthocher, II. 404.
Wismuthoxyd, 399. Oxyd-Hydrat 400. Suboxyd 399.
Wismuthſalze, I. 300. Verhalten gegen Reagentien II. 400. überbaſiſches ſalpeterſaures I. 300.
Wißmuthweiß, I. 300.
Wodanium, ein vermeintlich neues Metall, das Geſchichtliche hieruber II. 596.
Wolfram, II. 557. Zerlegung deſſelben.
Wolframmetall, ſ. Scheelmetall.
Wolframiate, II. 556.
Wolframſäure, II. 556. Trennung von der Molybdänſäure 562.

Y.

Yttererde, Karaktere derſelben I. 494. Abtrennung von Manganoxyd und Ceriumoxyd 492.
Yttererdehaltige Foſſilien, Zerlegung derſelben I. 492.
Yttertantalit, Zerlegung deſſelben II. 571.

Z.

Zange zu Löthrohrverſuchen. Beſchreibung ihrer Abbildung II. 788.
Zeichen, chemiſche I. 397.
Zeine, II. 689.
Zincum, I. 73.
Zinkblende, II. 382.
Zinkmetall, Bereitung und Anwendung als Reagens I. 73. karakteriſtiſche phyſiſche Eigenſchaften und chemiſche Verhältniſſe II. 379. quantitative Beſtimmung 382. Trennung vom Arſenik und Schwefel 382. Zinkoxyd 380. Suboxyd 380. Hyperoxyd 380. Zinkoxydul 380. Anm. Zinkoxyd natürliches 385.
Zinkſalze, II. 385. kohlenſaures 385. ſchwefelſaures 385. Verhalten der Auflöſungen gegen Reagentien 381.
Zinkſilicat, II. 386.
Zinkſpath, II. 386.
Zinnkies, II. 376.
Zinn-Metall. Bereitung, Eigenſchaften und Anwendung als Reagens I. 71. II. 368. quantitative Beſtimmung deſſelben 372. Trennung von Kupfer, Blei, Zink und Eiſen 377.

Zinnober. Zerlegung deſſelben II. 287.
Zinn=Oxyd, 369. Zinnoxydul 368. Zinnoxydulhydrat 368. Zinnoxydhydrat von doppelter Beſchaffenheit 369. Zinnſäure 369. Zinnoxyd natürliches. Zerlegung deſſelben 373.
Zinnſalze, I. 283. Zinnoxydulſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien II. 370. ſalzſaures oxydulirtes als Reagens I. 283. Zinnoxydſalze. Verhalten ihrer Auflöſungen gegen Reagentien II. 372.
Zinnſtein, II. 373.
Zirkonerde. Karakteriſtiſche Eigenſchaften derſelben I. 459. Trennung vom Eiſen durch verſchiedene Methoden 458. Aehnlichkeit mit dem Titan=Oxyd II. 532.
Zirkonerdehaltige Foſſilien. Zerlegung derſelben I. 456.
Zucker, II. 679. diabetiſcher 720.
Zünder, I. 53.
Zumin, II. 689.
Zwiebeldekokt, geſättigtes, zeigt ähnliche Reactionen wie der weiße Arſenik II. 434.

Druckverbeſſerungen zum 1ſten Bande.

Seite 47 Zeile 10 von oben ſtatt dunkelbraunen lieſs dunkelblauen.

— — — 3 v. u. ſt. dieſer Ueberſchuſs l. der Einfluſs dieſes Ueberſchuſſes.

— 54 — 6 v. o. ſt. Nagelbade l. Tiegelbade.

— 55 — 3 v. u. — 79 PC. l. 21 PC.

— 79 — 9 v. o. — nach N. R. l. I.

— 91 — 12 v. o. — $\frac{1}{100}$ l. $\frac{1}{1000}$.

— — — 15 v. o. — $\frac{1}{1000}$ l. $\frac{1}{10000}$.

— 131 — 11 v. u. — Saz l. Harz.

— 161 — 15 v. o. — (Alcoholcali) l. (Alkoholkali).

— 196 — 13 v. u. — wie l. ein.

— 203 — 16 v. o. — ſchwarzgrau l. ſchwarzbraun.

— — — 3 v. u. — von l. vor.

— 249 — 11 v. o. — Goldplatin l. das Gold, Platin.

— 258 — 9 v. u. in der Anm. ſt. $2\,\ddot{Fe}\,Cy^3$ l. $2\,\dddot{Fe}\,Cy^3$; auch iſt hiebei die Berichtigung nöthig, daſs die Chlorine, welche einen Antheil Kali anzieht, zwei Antheile Waſſer zerſetzt, und folglich zwei Antheile Sauerſtoff frei macht, welche die $2\,\ddot{Fe}$ in $2\,\dddot{Fe}$ verwandeln.

— 264 — 5 v. u. ſt. $\ddot{K} + 2\,\dot{N}\,C^2\,\dot{S}\;H^2$ lies
$\ddot{K} + 2\,\dot{N}\,C^2\,S^2\,H^2$.

— — — 15 v. u. ſt. $K + \dot{N}\,C^2\,S^2$ l. $K + 2\,\dot{N}\,C^2\,S^2$.

— 273 — 3 v. o. ſt. ihrem Kali oder Natron=Gehalte l. ihres Kali oder Natron=Gehaltes.

— 310 — 9 v. o. ſt. 1514 l. 15,4.

— 322 — 1 v. o. ſt. Zinn=Oxyd l. Zink=Oxyd.

— — — 14 v. u. ſt. und zwar Schwefelſäure l. und zwar wirken ſo Schwefelſäure.

— — — 15 v. u. ſt. wie ein l. wie durch.

Seite 348	Zeile 8 v. u.	ſtatt	44 lies 48.
— 374	— 3 v. u.	—	längern l. verlängern.
— 375	— 14 v. u.	—	44 l. 47.
— 376	— 7 v. o.	—	aus l. an.
— —	— 19 v. o.	—	nur l. eines.
— 378	— 9 v. o.	—	Licht l. Luft.
— —	— 13 v. u.	—	hinten l. unten.
— 379	— 11 v. u.	—	nach Zerſpringen l. (decrepitiren).
— 380	— 6 v. o.	—	mäßigen l. müßigen.
— 381	— 6 v. u.	—	Perle l. Probe.
— 388	— 2 v. o.	nach	Cu l. Kupfer.
— 400	— 9 v. u.	ſtatt	Zeiſit l. Zoiſits.
— 402	— 1 v. u.	—	gleichfalls nur l. gleichfalls als nur.
— 427	— 7 v. o.	nach	und Ausſchreiben in gallertartiger Form l. beim Erkalten.
— 431	— 6 v. u.	ſtatt	Meconite l. Meionite.
— —	— 4 v. u.	—	Meconits l. Meionits.
— 434	— 5 v. o.	—	von 95 e bis 97 g l. von 99 e, bis 101 g.
— 436	— 6 v. u.	—	ein l. nur.
— 503	— 5 v. u.	—	nicht vollſtändig zerſetzt werde l. nicht vollſtändig zu Stande komme.
— 573	— 9 v. u.	ſt.	zur Ausſcheidung l. nach Ausſcheidung.
— 514	— 4 v. o.	—	1000facher l. 10000facher.
— 537	— 14 v. o.	—	in dem ſchwefelſauren l. in dem neutralen ſchwefelſauren.
— 550	— 17 v. u.	—	Bensdorf l. von Bonsdorf und ſo an mehreren Stellen.
— 558	— 12 v. o.	—	und aus l. und da aus.
— 560	— 5 v. o.	—	abdampft l. abgedampft.
— 566	— 10 v. o.	—	nach noch l. nicht.
— 584	— 4 v. o.	—	nie l. höchſt ſelten.
— 578	— 9 v. o.	—	10—20 PC. l. 10—20 auf die angegebene Menge von 400.

Zum 2ten Bande.

— 6	— 12 v. u.	ſtatt	der Sauerſtoffpartikel l. der Sauerſtoffpartikeln.
— 10	— 11 v. o.	—	angeſchloſſen l. eingeſchloſſen.

Seite 56 iſt mit der Zahl 96 unrichtig bezeichnet.

— — Zeile 4 v. u. muß das , nach nicht wegfallen.

— 57 — 2 v. o. ſtatt Salſolin lies Saſſolin.

— — — 4 v. o. — — — —

— 58 — 6 v. o. — — — —

— 61 — 11 v. o. ſtatt bewährt. Beſonders ganz neuerlich durch ſeine Unterſuchung der berühmten Mineralquellen in Böhmen hat Murray — lies bewährt, beſonders ganz neuerlich durch ſeine Unterſuchung der berühmten Mineralquellen in Böhmen. Murray hat

— 65 Anm. Z. 3 ſtatt gek. Waſſers l. gekohlten Waſſerſtoffgaſes.

— 74 Z. 4. v. u. — Werfen auf l. Werfen des Rückſtandes auf

— 80 — 15 v. u. — machte, denn l. machte; die

— — — 9 v. u. — ſich l. ſie.

— 82 — 7 v. u. — Schwerflüſſigkeit l. Sperrflüſſigkeit.

— 84 — 2 v. u. — zugleich l. ſogleich.

— 86 — 5 v. u. — Kiler l. Liter.

— 100 — 10 v. o. — denſelben l. dieſe.

— 117 — 15 v. o. — Natron l. ſalzſauren Natron.

— 115 — 2 v. u. worauf für 100,40 Talkerde l. worauf für 100 des geglühten Rückſtandes 40 Talkerde.

— 126 — 3 v. u. ſtatt Füllung l. Fällung.

— 128 — 7 v. u. — näher l. vorher.

— 136 — 9 v. u. — ſaures ſchwefelſaures Blei l. ſaures eſſigſaures Blei.

— 170 — 2 v. u. — mit l. in.

— 207 — 12 v. o. — beſten l. erſten.

— 259 — 16 v. u. — einen l. keinen.

— 279 — 1 u. 2 v. u. fällt ganz weg.

— 281 — 10 v. o. ſt. 349° Dalton l. 349° Celſ. (Dalton).

— 336 — 8 v. o. — Eiſen-Oxydulſalze l. Eiſenoxydſalze.

— 339 — 6 v. o. — vorherige l. nachherige.

— 341 — 5 v. u. — nach nähern l. nach obigem.

— 534 — 12 v. u. — naſſem Wege, kohlenſ. Alkali l. naſſem Wege in kohlenſ. Alkali.

— 540 — 8 v. o. — Mangen l. Mangan.

— 543 — 10 v. u. — Sauerſtoffgemenge l. Sauerſtoffmenge.

— 575 — 8 v. o. — Papier l. Pulver.

— 611 — 6 v. o. — delirt l. zwar.

Seite 612 Zeile 14 v. o. ſtatt nie lies ein.
— — — 2 v. u. — ſo groß l. zu groß.
— 613 — 3 v. u. — rühmt l. rügt.
— 617 — 14 v. u. — Gewichtsmaſſe l. Gewichtsmaße.
— 618 — 7 v. o. — = 203,534 l. 269,534.
— 619 — 12 v. u. — abzunehmende — abnehmende.
— 623 — 6 v. u. nach 0,00347 muß folgen rheinl. Duodecimalkubikzoll.
— 652 — 1 v. o. ſt. geben nehmlich l. giebt es nehmlich.
— — — 3 v. u. — kohlenſaures Gas l. Sauerſtoffgas.
— 653 letzte Zeile ſtatt $z + \frac{2b - a}{3} + a - C =$

lies $z + \frac{2b - a}{3} + a - c = a.$

— 690 Z. 16 v. o. ſt. Glutianin l. Gentianin.
— 765 — 5 v. o. — von l. vor.

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MUENCHEN

T A B E L L E.

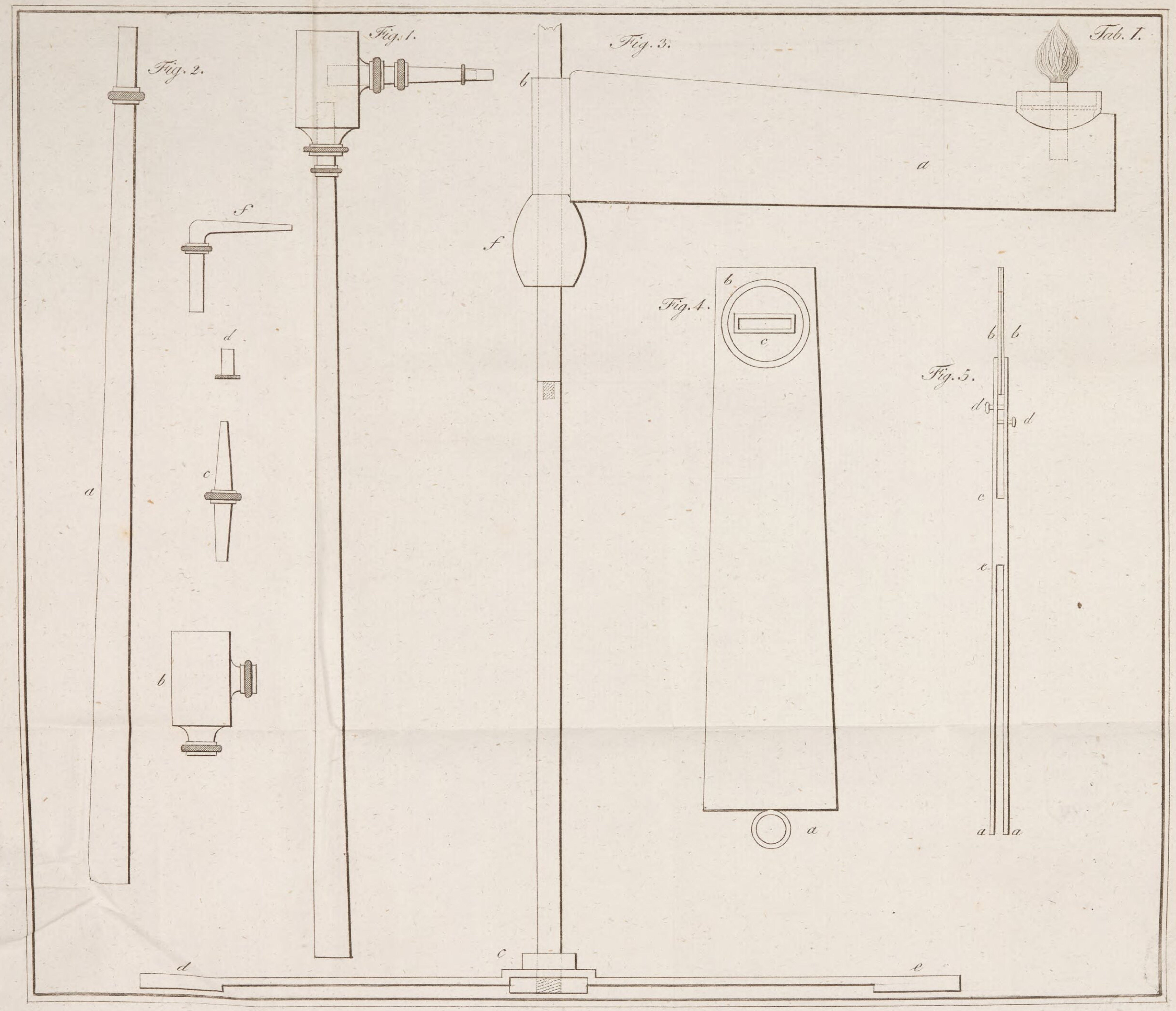
Ueber die einfachen Wahlverwandtschaften der vorzüglichsten Bestandtheile und Reagentien mineralischer Körper auf dem nassen Wege.

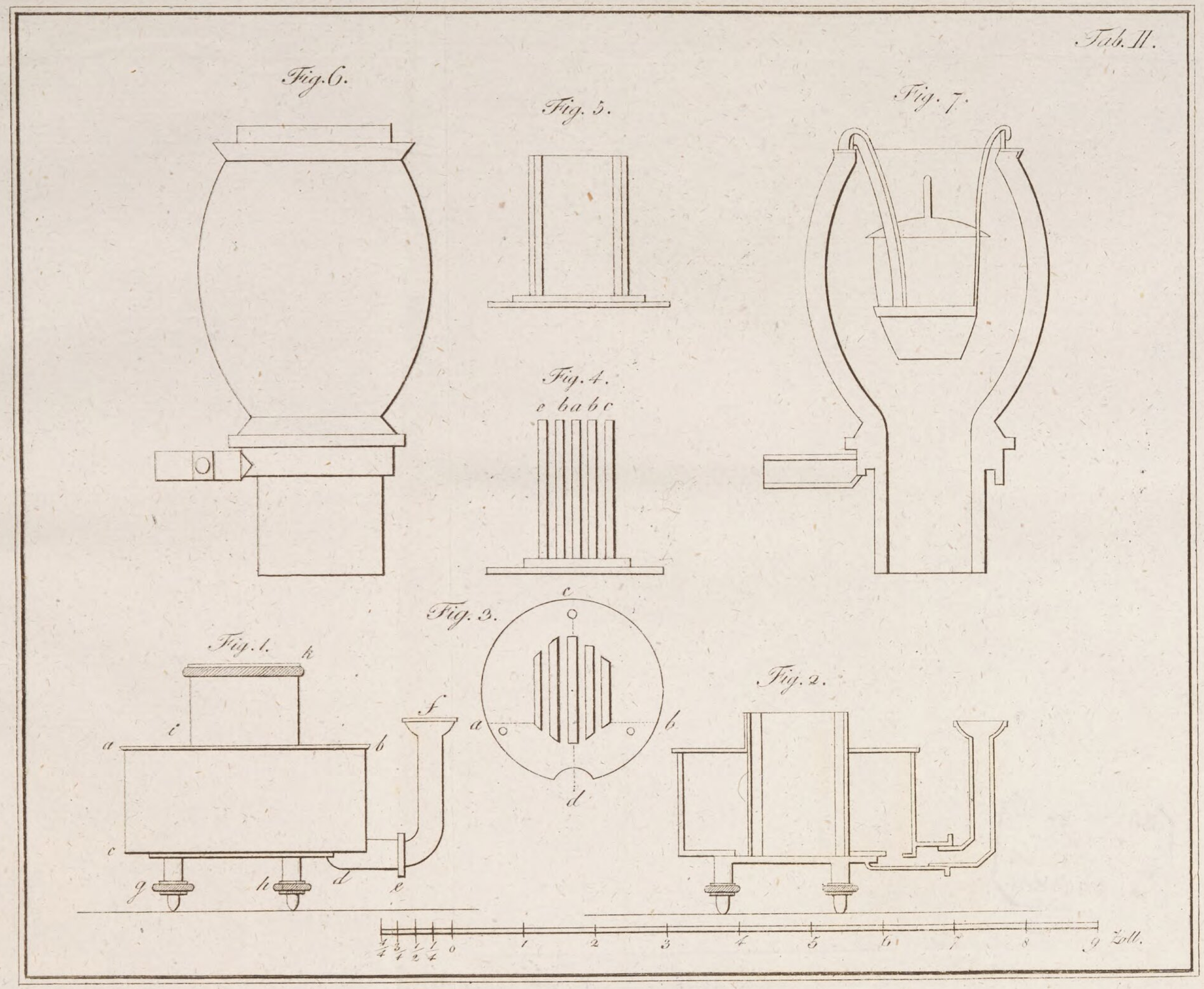
Kalien.				Erden.									Metalloxyde.		
Kali.	Natron.	Lithon.	Ammoniak.	Schwererde.	Strontianerde.	Kalkerde.	Talkerde.	Beryllerde.	Yttererde.	Thonerde.	Zirkonerde.	Kieselerde.	Goldoxyd.	Platinoxyd.	Silberoxyd.
Schwefelsäure Salpeters. Salzs. Fluſss. Phosphors. Klees. Weinsteins. Arseniks. Bernsteins. Essigs. Boraxs. Schweflige S. Oxyd. Salzs. Kohlens. Blaus. Schwefelwas- serstoff. Schwef.Thon- erde, Kiesel- erde, Arse- nikoxyd. Wasser. Alko- hol.	Wie Kali.	Wie Kali.	Wie Kali.	Schwefelsäure Klees. Bernsteins. Fluſss. Salpeters. Salzs. Phosphors. Weinsteins. Arseniks. Essigs. Boraxs. Schweflige S. Kohlens. Oxyd. Salzs. Blaus. Schwefelwas- serstoff. Schwefel. Wasser. Sauerstoff.?	Schwefelsäure Klees. Salpeters. Salzs. Fluſss. Arseniks. Essigs. Boraxs. Schweflige S. Kohlens. Blaus. Schwefelwas- serstoff.	Kleesäure. Schwefels. Weinsteins. Bernsteins. Salpeters. Salzs. Phosphors. Fluſss. Arseniks. Essigs. Boraxs. Schweflige S. Oxyd. Salzs. Kohlens. Blaus. Schwef.Thon- erde. Arse- nikox. Wasser.Sauer- stoff.?	Kleesäure. Schwefels. Fluſs. Arseniks. Bernsteins. Salpeters. Salzs Phosphors. Weinsteins. Essigs. Boraxs. Schweflige S. Kohlens. Blaus. Schwefelwas- serstoff.	Schwefelsäure Salpeters. Salzs. Klees. Weinsteinsäu- re.? Essigs.	Kleesäure. Schwefels. Salpeters. Salzs. Weinsteins.	Schwefelsäure Salpeters. Salzs. Klees. Arseniks. Fluſss. Weinsteins. Bernsteins. Phosphors. Essigs. Boraxs. Schweflige S. Oxyd. Salzs. Blausäure. Wasser.? Sauerstoff.?	Kleesäure. Weinsteins. Bernsteins. Galluss. Schwefels. Salzs. Salpeters.	Fluſssäure. Kali.	Gallussäure. Salzs. Salpeters. Schwefels. Arseniks. Fluſss. Weinsteins. Phosphors. Essigs. Blaus. Kohlens. Ammoniak. Schwefelkali.	Gallussäure. Salzs. Salpeters. Schwefels. Arseniks. Fluſss. Weinsteins. Phosphors. Klees. Essigs. Bernsteins. Blaus.? Kohlens. Ammoniak.	Gallussäure. Salzs. Klees. Schwefels. Phosphors. Salpeters. Arseniks. Fluſss. Weinsteins. Bernsteins. Essigs. Blaus. Kohlens. Ammoniak.

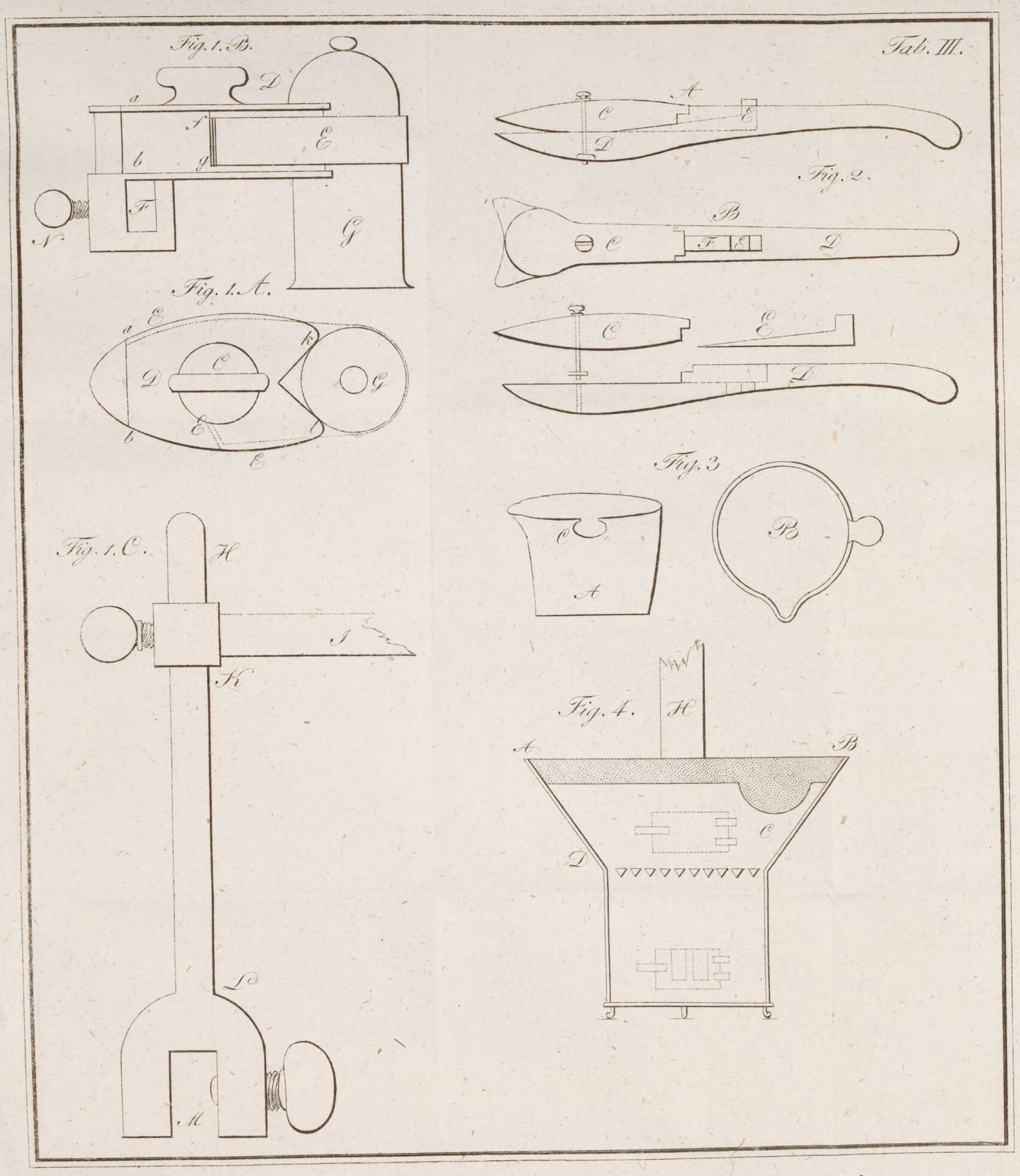
Metalloxyde.														Säuren.	
Quecksilberoxyd.	Bleioxyd.	Wismuthoxyd.	Nickeloxyd.	Kupferoxyd.	Arsenikoxyd.	Eisenoxyd.	Kobaltoxyd.	Zinnoxyd.	Zinkoxyd.	Spieſsganzoxyd.	Magnesiumoxyd.	Uranoxyd.	Titanoxyd.	Schwefelsäure.	Salpetersäure.
Gallussäure. Salzs. Klees. Bernsteins. Arseniks. Phosphors. Schwefels. Weinsteins. Salpeters. Fluſss. Essigs. Boraxs. Blaus. Kohlens.	Gallussäure. Schwefels. Klees. Arseniks. Weinsteins. Phosphors. Salzs. Salpeters. Fluſss. Bernsteins. Essigs. Boraxs. Blaus. Kohlens. Ammoniak.	Gallussäure. Klees. Arsenik. Weinsteins. Phosphors. Schwefels. Salpeters. Salzs. Fluſss. Bernsteins. Essigs. Kohlens. Blaus. Ammoniak.	Gallussäure. Klees. Salzs. Schwefels. Weinsteins. Salpeters. Phosphors. Fluſss. Bernsteins. Essigs. Arseniks. Boraxs. Blaus. Kohlens. Ammoniak.	Gallussäure. Klees. Weinsteins. Salzs. Schwefels. Salpeters. Arseniks. Phosphors. Bernsteins. Fluſss. Essigs. Boraxs. Blaus. Kohlens. Kali. Natrum. Ammoniak.	Galluss. Salzs. Klees. Schwefels. Salpeters. Weinsteins. Phosphors. Fluſss. Bernsteins. Essigs. Blaus. Kali. Natrum. Ammoniak. Wasser.	Gallussäure. Klees. Weinsteins. Schwefels. Salzs. Salpeters. Phosphors. Arseniks. Fluſss. Bernsteins. Essigs. Boraxs. Blaus. Kohlens.	Gallussäure. Klees. Salzs. Schwefels. Salpeters. Phosphors. Fluſss. Bernsteins. Essigs. Arseniks. Boraxs. Blaus. Kohlens. Ammoniak.	Gallussäure. Salzs. Schwefels. Klees. Weinsteins. Arseniks. Phosphors. Salpeters. Bernsteins. Fluſss. Essigs. Boraxs. Blaus. Ammoniak.	Gallussäure. Klees. Schwefels. Salzs. Salpeters. Weinsteins. Phosphors. Bernsteins. Fluſss. Arseniks. Essigs. Boraxs. Blaus. Kohlens. Kali. Natrum. Ammoniak.	Gallussäure. Salzs. Klees. Schwefels. Salpeters. Phosphors. Bernsteins. Fluſss. Arseniks. Essigs. Boraxs. Blaus. Kohlens.? Kali. Natrum. Ammoniak.	Gallussäure. Klees. Phosphors. Weinsteins. Fluſss. Salzs. Schwefels. Salpeters. Bernsteins. Arseniks. Essigs. Blaus. Kohlens. Kali. Natrum.	Gallussäure. Schwefels. Salpeters. Salzs. Weinsteins. Kohlens. Blaus.	Gallussäure. Phosphors. Arseniks. Klees. Weinsteins. Salzs. Salpeters. Essigs. Blaus.	Schwererde. Strontianer- de. Kali. Natrum. Ammoniak. Talkerde. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Unvollkomm- ne Metallox. Vollkommene Metalloxyde. *Schweflige Säure* eben so.	Schwererde. Strontianer- de.? Kali. Natrum. Kalkerde. Ammoniak. Talkerde. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Unvollkomm- ne Metallox. Vollkommene Metalloxyd.

Die Verwandtschaften des Wolfram-, Molybdän-, Tellur-, Chrom-? Tantal-Oxyd sind noch nicht bestimmt.

Säuren.													
Salzsäure.	Fluſssäure.	Boraxsäure	Arseniksäure.	Molybdänsäure.	Wolframsäure.	Chromsäure.	Phosphorsäure.	Bernsteinsäure.	Blausäure.	Weinsteinsäure.	Kleesäure.	Essigsäure.	Gallussäure.	Kohlensäure.
Schwererde. Strontianer- de.? Kali. Natrum. Kalkerde. Talkerde. Am- moniak. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Unvollk. Me- tallox. Vollkommene Metallox.	Kalkerde. Schwererde. Strontianer- de.? Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde.? Yttererde. Thonerde. Zirkonerde.? Unvollk. Me- tallox. Vollkommene Metallox. Kieselerde.	Kalkerde. Schwererde. Strontianer- de.? Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde.? Unvollk. Me- tallox. Vollkommene Metallox.	Kalkerde. Schwer.Stron- tianerde. Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Unvollk. Me- tallox. Vollkommene Metallox.	Kalkerde. Schwererde. Strontianer- de.? Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde.? Yttererde. Thonerde.? Zirkonerde.? Metalloxyde.	Kalkerde. Schwererde. Strontianer- de.? Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak.? Beryllerde.? Yttererde. Thonerde.? Zirkonerde.? Metalloxyde.	Kalkerde. Schwererde. Strontianer- de.? Kali. Natrum. Ammoniak.?	Kalkerde. Schwererde. Strontianer- de.? Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Unvollk. Me- tallox. Vollkommene Metallox.	Schwer.Stron- tianerde. Kalkerde. Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde.? Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Metalloxyde.	Kali. Natrum. Ammoniak. Kalkerde. Schwererde. Strontianerde. Talkerde. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Metalloxyde.	Kalkerde. Schwererde. Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Unvollk. Me- tallox. Vollkommene Metallox.	Kalkerde. Schwer.Stron- tianerde. Talkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Metalloxyde.	Schwererde. Strontianer- de.? Kali. Natrum. Kalkerde. Ammoniak. Talkerde. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Matalloxyde.	Schwer.Stron- tianerde.? Kalkerde. Tallkerde.? Kali. Natrum. Ammoniak. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Zirkonerde. Metalloxyde.	Schwer.Stron- tianerde. Kalkerde. Kali. Natrum. Ammoniak. Talkerde. Beryllerde. Yttererde. Zirkonerde.?? Metallox. Wärmestoff. Bei einer mitt- lern Tempe- ratur.

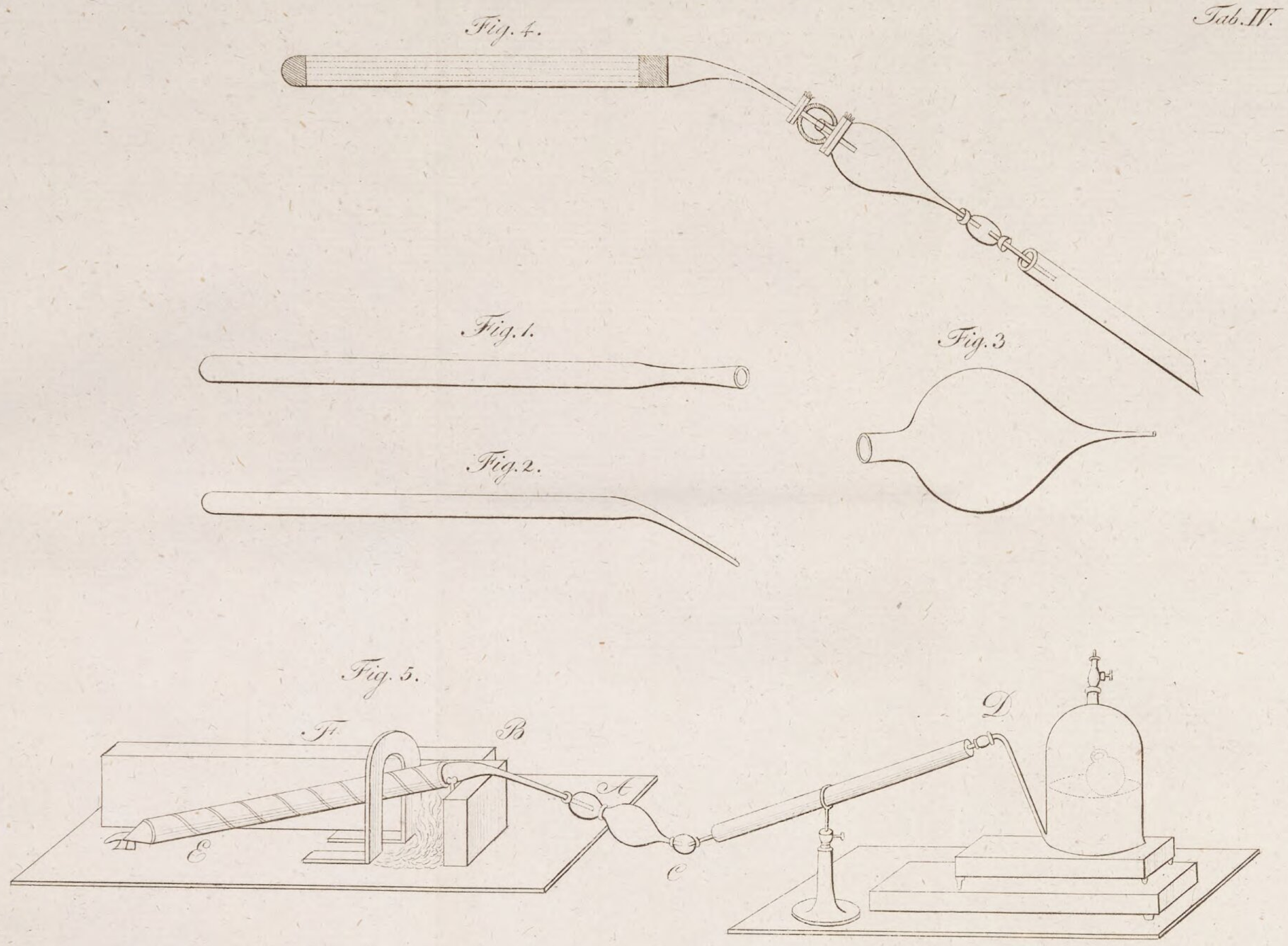

Tab. I.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
a
b
c
d
e
f


Tab. II.
Fig. 6.
Fig. 5.
Fig. 7.
Fig. 4.
e b a b c
Fig. 3.
c
a
b
d
Fig. 1.
k
i
a
b
f
c
g
h
d
e
Fig. 2.
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Zoll.



Tab. III.
Fig. 1. B.
Fig. 1. A.
Fig. 1. C.
Fig. 2.
Fig. 3
Fig. 4.

Tab. IV.



Tab. V.

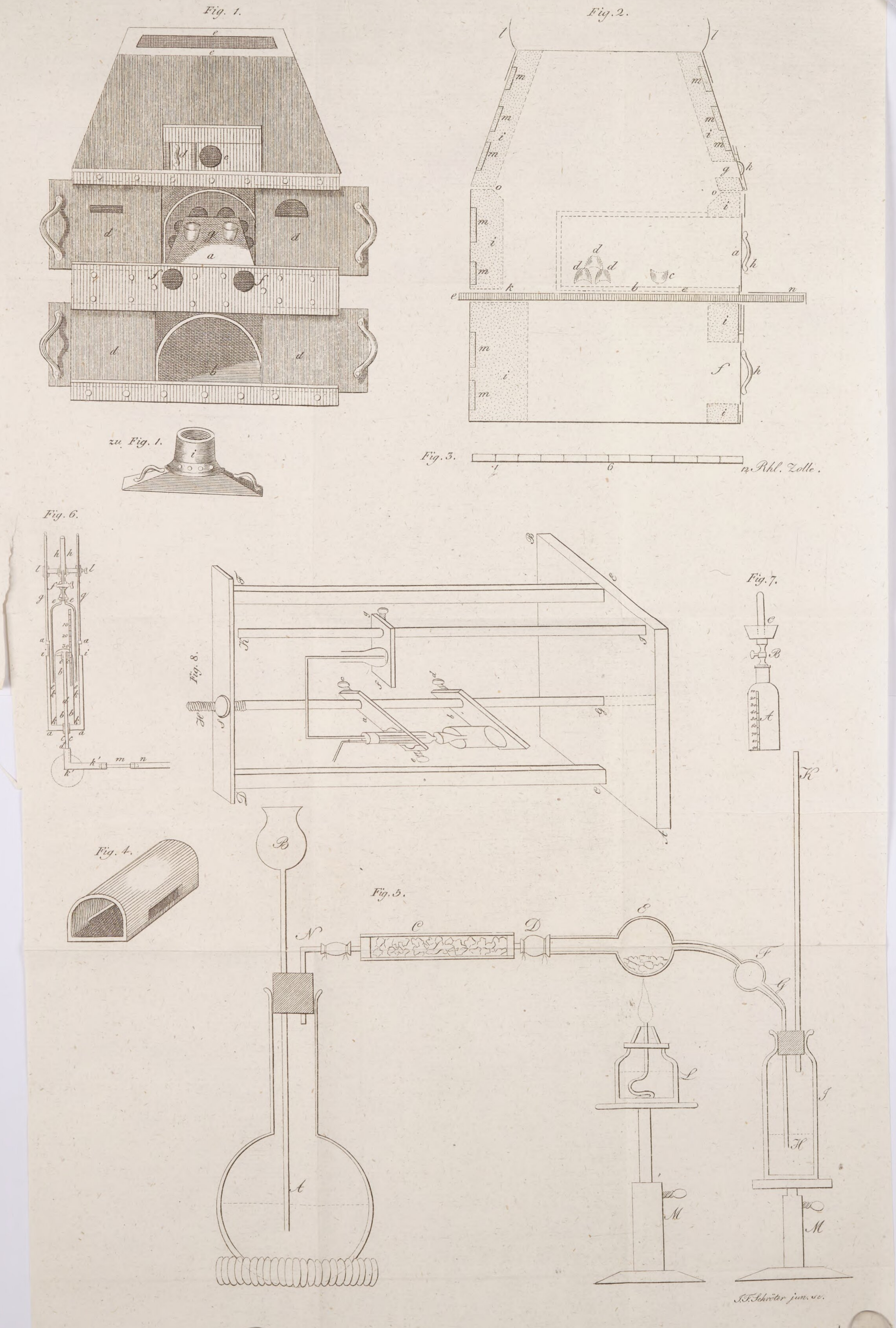


Fig. 1.
zu Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
12 Rhl. Zolle.
Fig. 6.
Fig. 8.
Fig. 7.
Fig. 4.
Fig. 5.
J.F. Schröter jun. sc.

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Pfaff, Christoph Heinrich,

Handbuch der analytischen Chemie für Chemiker, Staatsärzte, Apotheker, Oekonomen und Bergwerks-Kundige

Bd.: 2

Altona 1822

Chem. 246 m-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073537-7